Anleitung zur qualitativen und quantitativen zooche-misc...

Eugen Franz Seraphin Gorup von Besánez ...

A. B. Prescott.

1872

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN

ZOOCHEMISCHEN ANALYSE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN

ZOOCHEMISCHEN ANALYSE,

enthaltend

die Lehre von dem Verhalten und der
Ermittelung der im Thierorganismus vorkommenden chemischen
Verbindungen, so wie systematisches Verfahren zur qualitativen und
quantitativen Untersuchung der für Physiologie und Pathologie
wichtigeren Secrete, Excrete und Gewebe.

Für

Mediciner, Pharmaceuten, Landwirthe und Chemiker,

zum

Gebrauche im Laboratorium und zum Selbstunterrichte

bearbeitet

von

Dr. E. v. GORUP-BESANEZ,

ordentl. Professor der Chemie an der Universität Erlangen.

Dritte vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und zwei
farbigen Spectraltafeln.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1871.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Meine Absicht bei der Neubearbeitung des vorliegenden Werkchens war es, allen Denjenigen, welche in die Lage kommen können, zoochemische Untersuchungen auszuführen, zu diesem Zwecke eine möglichst fassliche, übersichtliche Anleitung in die Hand zu geben, wobei mir, wie auch schon bei den früheren Auflagen, die weit verbreiteten Fresenius'schen Werke als Muster vorschwebten. Mein Streben ging dabei vorzugsweise dahin, das Buch so einzurichten, dass es ebensowohl von Anfängern und zwar zunächst von studirenden Medicinern und Landwirthen im Laboratorium unter Mitwirkung des Lehrers, als auch von bereits Geübteren, welche wohl mit den analytisch-chemischen Methoden im Allgemeinen, nicht aber mit jenen der zoochemischen Analyse vertraut, und mehr oder weniger auf sich selbst angewiesen sind, demnach von Aerzten, Pharmaceuten und Chemikern als zuverlässiger Führer und Rathgeber benutzt werden könne.

Zur Erreichung dieses Zweckes erschien möglichst übersichtliche Anordnung des Stoffes und klare, genaue Beschreibung der Methoden ebenso unerlässlich, wie sorgfältige Auswahl unter den letzteren und Beschränkung auf das dem praktischen Bedürfniss Entsprechende.

Mit wenigen Ausnahmen habe ich alle in dem Buche aufgenommenen Methoden selbst geprüft. Wo es nicht der Fall ist, waren mir die allgemeinen Regeln wissenschaftlicher Kritik und der analytischen Chemie Richtschnur.

Mehrere in den letzten Jahren vorgeschlagene Methoden wird Mancher in dem Buche vermissen. Möge man den Grund hierfür nicht in einer mangelhaften Kenntniss der Literatur, die ich möglichst sorgfältig benutzt zu haben mir bewusst bin, sondern in den Methoden selbst suchen, welche die Probe experimenteller Kritik nicht bestanden, oder sonst zur Aufnahme in ein Werk von der Bestimmung des vorliegenden nicht geeignet schienen.

Die Lösung der Aufgabe, die ich mir gestellt, ist eine schwierige, ich zweifle daher auch nicht, dass sachkundige Kritiker mancherlei Mängel und Fehler darin entdecken werden. Für wohlwollende Vorschläge zur Hebung und Verbesserung derselben werde ich stets aufrichtig dankbar sein.

Erlangen, im October 1870.

Der Verfasser.

INHALTSVERZEICHNISS.

Dritter Abschnitt.

Vierter Abschnitt.

Sechste Gruppe.

Siebente Gruppe.

Zweite Abtheilung. Specieller Theil.

EINLEITUNG.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile.

Die im Thierreich vorkommenden organischen Verbindungen sind theils quintär, theils quaternär, theils ternär zusammengesetzt; das heisst, sie lassen sich auf analytischem Wege in fünf, vier oder drei Grundstoffe zerlegen. Solche wohlcharakterisirte, nach constanten stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte organische Verbindungen sind chemische Individuen.

Die thierischen Materien aber, wie sie den Thierorganismus zusammensetzen helfen: die thierischen Flüssigkeiten, Gewebe u. s. w. sind Gemenge mehrerer, oder vieler solcher chemischer Individuen, d. h. wohlcharakterisirter organischer Verbindungen, die zum Theil, wie in den thierischen Flüssigkeiten, durch ein Lösungsmittel gelöst, zum Theil in unlöslichem Zustande an und durch einander gelagert, in vielen Fällen jedoch noch keineswegs isolirt sind.

Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die in thierischen Substanzen vorhandenen chemischen Individuen von einander zu scheiden und rein darzustellen, die elementare Zusammensetzung derselben unberührt lassend, oder als bekannt voraussetzend, so wird sie zur zoochemischen Analyse, mit der wir uns zunächst beschäftigen wollen.

Die qualitative zoochemische Analyse hat zumeist die Aufgabe, auszumitteln, welche organische Verbindungen (chemische Individuen) in irgend einer thierischen Substanz, einem Gemenge enthalten sind, seltener wird sie demnach da Anwendung finden, wo die Bestandtheile solcher Gemenge schon von vornherein durch zahlreiche Beobachtungen genau bekannt sind. In diesen Fällen beschränkt sie sich vielmehr auf die Beantwortung der Frage, ob in solchen bekannten Gemengen gewisse ungewöhnliche Bestandtheile enthalten sind oder nicht.

Die Aufgabe der quantitativen zoochemischen Analyse ist, die durch die qualitative Untersuchung bekannt gewordenen Bestandtheile in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen.

Sowohl die qualitative, als auch die quantitative zoochemische Analyse setzt voraus, dass die in thierischen Substanzen vorkommenden, oder aus diesen entstehenden chemischen Verbindungen in ihren Eigenschaften, ihrer elementaren Zusammensetzung, endlich in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien genau bekannt sind, weil ja gerade diese Momente es sind, welche uns in den Stand setzen, darüber zu entscheiden, ob eine durch die qualitative Analyse gefundene chemische Verbindung mit einer bereits bekannten identisch ist oder nicht, mit anderen Worten: indem gerade diese Momente es sind, welche es möglich machen, die Natur der Bestandtheile einer thierischen Substanz auszumitteln. Ohne genaue Kenntniss des Verhaltens solcher Verbindungen ist es ferner unmöglich, sie in die für die Gewichtsbestimmung geeignetste Form überzuführen.

Zuweilen sind Prüfung der Eigenschaften und des Verhaltens irgend einer, durch die qualitative Untersuchung aufgefundenen organischen Verbindung, zusammengenommen nicht genügend, die Identität derselben mit einer bekannten organischen Verbindung ausser Zweifel zu setzen. Hier ist in letzter Instanz die Elementaranalyse, d. h. die Ermittelung der quantitativen elementaren Zusammensetzung der fraglichen Verbindung Schiedsrichter. Dem systematischen Verfahren zur Analyse thierischer Substanzen müssen daher Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten gegen Reagentien der in solchen Substanzen vorkommenden chemischen Individuen vorangeschickt werden.

Die Ausführung jeder chemischen Analyse setzt ferner Kenntniss der chemischen Technik, das ist, Kenntniss der bei der Ausführung in Anwendung kommenden chemischen Operationen, sowie eine gewisse Uebung im Gebrauche der Reagentien voraus.

Die Lehre von den Operationen, den Reagentien und den chemischen Geräthschaften muss daher jener von dem Verhalten der Körper zu Reagentien ebenfalls vorangehen.

Die Chemie im Allgemeinen hat, wie jede Naturwissenschaft, zwei Seiten: eine theoretische und eine praktische; letztere stützt sich unmittelbar auf erstere, indem ohne genaue Kenntniss der allgemeinen Grundsätze der Wissenschaft, diese Grundsätze nicht praktisch in Anwendung gebracht werden können. Wer daher das Gebiet der chemischen Analyse, eines Theils der praktischen Chemie, betreten will, muss sich die allgemeinen Grundsätze der theoretischen Chemie bereits zu eigen gemacht haben.

Eine Anleitung zur zoochemischen Analyse muss daher im Allgemeinen den oben angedeuteten Gang befolgen, das heisst: sie muss mit der Lehre von den chemischen Operationen, den Reagentien und chemischen

Geräthschaften beginnen, dann zum Verhalten und zu den Eigenschaften der im Thierkörper vorkommenden anorganischen und organischen Verbindungen übergehen, um mit dem systematischen Verfahren zur Auffindung und Gewichtsbestimmung der einzelnen Bestandtheile thierischer Substanzen zu schliessen; sie muss aber auch, um unnöthige Breite zu vermeiden, Vieles aus der allgemeinen Chemie und der anorganischen Analyse als bekannt voraussetzen.

Die bei zoochemischen Analysen in Anwendung kommenden Operationen, sowie die Reagentien und Geräthschaften sind im Wesentlichen dieselben, wie sie bei der anorganischen Analyse in Gebrauch kommen; es soll daher von diesen Erfordernissen in dem vorliegenden Werke nur insofern die Rede sein, als durch die Natur des Gegenstandes gewisse Modificationen und Vorsichtsmaassregeln bedingt werden.

Eine vollständige Lehre von den chemischen Operationen, den chemischen Reagentien und den chemischen Geräthschaften ist in den beiden Werken von Fresenius: „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse". 13. Auflage. Braunschweig bei Fr. Vieweg und Sohn, und, „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse", 5. Auflage, ebendaselbst, enthalten. Diese beiden Werke sind allgemein verbreitet und müssen namentlich in den Händen jener vorausgesetzt werden, die sich mit analytisch-chemischen Arbeiten ernstlich beschäftigen wollen. Auf sie wird auch im Verlaufe dieses Werkes mehrfach hingewiesen werden.

Die dem Thierreich angehörenden chemischen Verbindungen sind in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten zum Theil noch sehr unvollkommen bekannt, bei sehr wenigen ist es bislang gelungen, so charakteristische Reactionen aufzufinden, wie wir sie in der anorganischen Analyse besitzen, und von manchen im Thierreich vorkommenden organischen Stoffen weiss man gegenwärtig sogar noch nicht einmal mit Bestimmtheit, ob sie wirklich chemische Individuen, oder ob sie Gemenge von solchen sind. Auch die Gewichtsbestimmung dieser Verbindungen leidet aus den angegebenen Gründen an viel grösseren Unvollkommenheiten, wie die anorganische quantitative Analyse.

Es ist klar, dass die erwähnten Unvollkommenheiten und Lücken sich auch auf eine Anleitung zur zoochemischen Analyse erstrecken werden und dass man von einer solchen nur annäherungsweise jene Abgeschlossenheit und Abrundung wird verlangen können, die man von einer Anleitung zur anorganischen Analyse zu fordern berechtigt ist.

Namentlich sind die Methoden zur quantitativen Analyse zusammengesetzter thierischer Stoffe weit entfernt von jener Vollkommenheit, die wir bei den Analysen anorganischer Materien antreffen und es kann bei ihnen nicht von einer absoluten, höchstens von einer relativen Genauigkeit die Rede sein; aus diesem Grunde sind auch in der zweiten Abtheilung dieses Werkes nur jene Methoden angegeben, welche sich durch die Erfahrung am Besten bewährt haben, die den erreichbaren Anforderungen am meisten entsprechen.

Was den speciellen Zweck der vorliegenden Schrift anlangt, so ist dieselbe hauptsächlich für Aerzte und Studirende der Medicin, nächstdem aber auch

1*

für Pharmaceuten bestimmt. Aus diesem Grunde ist Manches mit grösserer Umständlichkeit behandelt, als es nöthig wäre, würde das Buch vorzugsweise für Chemiker vom Fach berechnet sein.

In der That sind es auch die Physiologie und Pathologie, die auf die Entwickelung der Zoochemie den förderlichsten Einfluss geübt und die Erörterung und Erledigung zahlreicher und wichtiger Fragen veranlasst haben, sowie umgekehrt die beiden vorerwähnten Doctrinen, ohne die Kenntniss der durch die Zoochemie gelieferten Thatsachen und ohne selbstthätige Förderung der Zoochemie, den bezugsweise hohen Grad der Ausbildung, auf dem sie gegenwärtig stehen, nicht hätten erreichen können und auf ihrem gegenwärtigen Standpunkte stehen bleiben würden, wollten sie die durch die Chemie ihnen dargebotene Unterstützung von der Hand weisen.

Der Physiologe und Arzt ist es, der selbst Hand anlegen soll, wo es sich um die Erörterung von Fragen handelt, die mit den von ihm zunächst vertretenen Disciplinen in Wechselbeziehung stehen; denn er weiss am besten, worauf es bei solchen Forschungen zunächst ankommt, und nur dann ist eine fruchtbringende Bearbeitung dieses noch vielfach brach liegenden Feldes möglich, wenn er es selbst mit bebauen hilft, oder doch wenigstens die nöthigen theoretischen und praktischen Kenntnisse besitzt, um dem Chemiker vom Fach jene Gesichtspunkte mit Klarheit zu eröffnen, unter welchen allein der letztere unter den Augen des Physiologen und Pathologen die erforderlichen Untersuchungen mit Erfolg und klarem Bewusstsein dessen, was angestrebt wird, durchzuführen vermag.

An den Physiologen und Pathologen ist daher unbedingt das Postulat richtiger wissenschaftlicher Fragestellung in Bezug auf zoochemische Forschung zu stellen und diesem Postulate, gleichviel ob er die Beantwortung selbst übernimmt, oder sie einem anderen überträgt, wird er nur dann Genüge zu leisten im Stande sein, wenn er das Gebiet der Chemie überschaut und, durch theoretisches Wissen und praktische Uebung und durch Erfahrung geleitet, weiss, was er von der Chemie verlangen und was dieselbe ihm bieten kann.

Von wie grosser Wichtigkeit es ist, dass Aerzte und Physiologen sich mit den Methoden praktisch-chemischer Forschung vertraut machen und den technischen Theil derselben durch Uebung kennen lernen, bedarf nach den oben erörterten Thatsachen und Principien keiner weiteren Auseinandersetzung. — Der Künstler, der Handwerker, der Oekonom haben es längst würdigen gelernt, dass sie sich der Chemie nur dann mit Erfolg als einer Stütze bedienen können, wenn sie diese Stütze durch eigene praktische Anschauung und selbstthätiges Eingreifen kennen gelernt haben; an den Physiologen und Pathologen ist es, in Bezug auf Zoochemie das Gleiche zu thun.

Nachdem wir in Obigem den Zweck des vorliegenden Werkes und

die Principien, von denen wir bei Bearbeitung desselben ausgingen, erörtert haben, erübrigt uns noch, eines unentbehrlichen Hülfsmittels der zoochemischen Forschung zu gedenken, welches für die zoochemische Analyse ebendieselbe und vielleicht eine noch grössere Bedeutung hat, wie das Löthrohr für die anorganische Analyse: wir meinen das Mikroskop.

In der That, wenn das Löthrohr für die anorganische Analyse unentbehrlich ist, so ist es nicht minder, ja noch mehr das Mikroskop für die zoochemische Analyse. Denn das Löthrohr kann mit Ausnahme von verhältnissmässig wenigen Fällen denn doch, wenn auch mit grossem Zeitverlust, durch die chemische Untersuchung auf nassem Wege ersetzt werden, wohingegen wir ohne die mikroskopische Untersuchung in zahlreichen Fällen ausser Stand gesetzt sind, gewisse im Thierkörper vorkommende organische Verbindungen mit Sicherheit zu erkennen, während ein Blick ins Mikroskop uns nicht allein den gewünschten Aufschluss giebt, sondern weiterhin nicht selten zur Ermittelung von Stoffen führt, deren Vorhandensein wir gar nicht voraussetzten.

Wir haben daher in vorliegendem Werke auf die mikroskopische Untersuchung überall da hingedeutet, wo dieselbe zur Erkennung bestimmter anorganischer und organischer krystallisirter Stoffe dienen kann, und namentlich die mikroskopische Krystallform der auf diesem Wege am sichersten zu ermittelnden Verbindungen möglichst genau angegeben.

Eine Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung lag aber ganz ausserhalb der Gränzen, die wir uns bei der Bearbeitung des vorliegenden Werkes gesteckt hatten, und abgesehen davon, dass zu solchen Untersuchungen bereits treffliche Anleitungen vorhanden sind, muss nicht allein vom Physiologen, sondern auch vom rationellen, auf der Höhe der Wissenschaft stehenden Arzte, Vertrautheit mit dem Gebrauche dieses Instrumentes billiger Weise vorausgesetzt werden; auch der Studirende der Medicin hat zur Uebung in der mikroskopischen Beobachtung hinreichend Gelegenheit.

Endlich verweisen wir überall da, wo es sich um mikroskopische Krystallformen handelt, auf die trefflichen Atlasse von Otto Funke sowie von Robin und Verdeil*), mit genauer Angabe der Zahl der Tafel und Figur beider Werke. Namentlich möchten wir Funke's Atlas der physiologischen Chemie, Leipzig 1858, 2. Auflage, 18 Tafeln, als unentbehrliches Supplement zu unserer Anleitung angesehen wissen.

Wir heben endlich hervor, dass auch der Spectralapparat, jenes mächtige Hülfsmittel chemischer Forschung, für die zoochemische Analyse eine hervorragende Bedeutung gewonnen und in diesem Werkchen entsprechende Berücksichtigung gefunden hat.

---

*) Robin et Verdeil. Traité de chimie anatomique. Paris 1853. Atlas de 45 planches dessinées d'après nature.

ERSTE ABTHEILUNG.

ALLGEMEINER THEIL.

Erster Abschnitt.

Von den bei zoochemischen Untersuchungen in Anwendung kommenden chemischen Operationen.

§. 1.

Die bei der zoochemischen Analyse in Anwendung kommenden chemischen Operationen sind im Wesentlichen dieselben, welche auch für die anorganische Analyse unentbehrlich sind. Die wichtigsten derartigen allgemeinen Operationen sind: Die Auflösung, die Krystallisation, die Fällung, die Filtration, die Decantation, das Abdampfen, das Trocknen, die Destillation, das Glühen (hier Einäschern), die Sublimation, die Gewichtsbestimmung: das Wägen, die volumetrischen, endlich die spectralanalytischen und sonstigen optischen Methoden. Schmelzen und Aufschliessen, sowie die Anwendung des Löthrohrs sind bei der zoochemischen Analyse mehr untergeordnet.

Die Ausführung einiger dieser Operationen erleidet durch die Natur der zu behandelnden Stoffe gewisse Modificationen, von diesen soll in den folgenden Paragraphen hauptsächlich die Rede sein.

§. 2.

1. Auflösen, Extrahiren, Digeriren.

Das beste Mittel, um die Auflösung eines Körpers zu beschleunigen, ist bekanntlich die möglichst feine Zertheilung desselben. Bei festen Substanzen erreicht man diesen Zweck durch das Pulvern derselben, bei welchem alle jene Vorsichtsmaassregeln in Anwendung kommen, die bei dem Pulvern anorganischer Substanzen, um Verlust zu vermeiden, zu beobachten sind. Manche organische Stoffe lassen sich leichter

pulvern, wenn sie erwärmt sind, andere dagegen werden beim Erwärmen weich, beim Abkühlen aber wieder spröde und lassen sich gerade in diesem Zeitpunkte am besten in Pulver verwandeln.

Lassen sich thierische Stoffe nicht pulvern, so muss man sie auf andere passende Weise zu zerkleinern suchen.

Halbweiche Theile: Fleisch, Zellgewebe, Geschwülste werden zerschnitten und möglichst fein zerhackt, auch wohl mit grobem Glaspulver und dem Lösungsmittel angerührt und zerrieben, ganz weiche im Mörser zu Brei zerrieben.

Die zur Auflösung thierischer Stoffe dienenden Flüssigkeiten sind: Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. Alkohol und Aether sind Lösungsmittel für ganze Gruppen organischer, im Thierkörper vorkommender Verbindungen.

Soll die Auflösung mit Alkohol oder Aether unter Mitwirkung von Wärme erfolgen, so darf die Erwärmung nicht über freiem Feuer erfolgen, da diese Flüssigkeiten bekanntlich leicht Feuer fangen. Man nimmt sie am zweckmässigsten im Wasserbade vor.

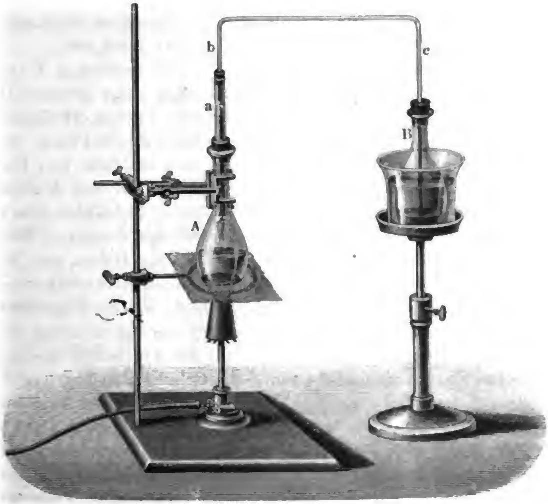
Da die meisten Thiersubstanzen Gemenge mehrerer chemischer Individuen sind, so wird durch ein bestimmtes Lösungsmittel gewöhnlich nur ein Theil der Substanz gelöst. Die Bewirkung einer solchen theilweisen Lösung nennt man Extraction. Soll aus einer Substanz alles in einem bestimmten Lösungsmittel Lösliche entfernt werden, so nennt man dies Erschöpfen. Es geschieht am zweckdienlichsten, indem man immer nur kleine Quantitäten des Lösungsmittels auf einmal auf die Substanz einwirken lässt und dieselben nach erfolgter Sättigung durch Filtration oder Decantation wieder entfernt, dann eine neue Parthie Lösungsmittel einwirken lässt und mit abwechselndem Lösen und Decantiren oder Filtriren so lange fortfährt, wie das Lösungsmittel noch etwas von der Substanz aufnimmt. Die Extraction ist beendigt, wenn ein Tropfen der letztangewandten Flüssigkeit auf dem Platinblech oder dem Uhrglase verdampft, keinen sichtbaren Rückstand mehr hinterlässt. Für die Extraction mit Aether und Alkohol gilt das bei der Auflösung Gesagte. Zur Extraction thierischer fester Substanzen mit Aether kann man in vielen Fällen den von v. Bibra angegebenen, in Fig. 1 abgebildeten Apparat anwenden.

In den Kolben *A* ist mittelst eines durchbohrten Korkes eine Röhre *a* luftdicht eingepasst, welche an ihrem unteren Ende zu einer feinen Spitze ausläuft, an ihrem oberen weiteren Ende aber durch einen durchbohrten Kork mit der unter rechten Winkeln gebogenen Glasröhre *b* in Verbindung gesetzt ist, deren Schenkel *c* in einen zweiten Kolben *B*, der mit einem durchbohrten Kork nur lose (nicht luftdicht) verschlossen wird, bis auf den Boden desselben reicht.

Bei der Anwendung dieses Apparates giebt man in den verjüngten Theil der Röhre *a* ganz locker etwas Baumwolle, dann so viel von der getrockneten und mit Aether zu extrahirenden Substanz, dass nach oben noch ein kleiner Raum bleibt, den man ebenfalls ganz lose mit ein klein

wenig Baumwolle ausfüllt, die, sowie die obige, durch Behandlung mit Aether bereits vorgängig entfettet ist. Den zur Extraction dienenden Aether giebt man in den Kolben *A*, fügt die Röhre *a* luftdicht ein, an diese das Verbindungsrohr *b* und stellt den Kolben *B* in kaltes Wasser.

Fig. 1.



(Durch Bindfaden oder dergleichen verhindert man das Indiehöhesteigen dieses Kolbens.) Nun erhitzt man den Aether in *A* durch eine darunter gestellte Lampe zum Kochen. Die Aetherdämpfe gehen durch die zu extrahirende Substanz und gelangen durch die Verbindungsröhre in den Kolben *B*, wo sie sich verdichten. Ist der grösste Theil des Aethers überdestillirt, so entfernt man die Lampe; es steigt der in *B* angesammelte Aether nach *A* zurück und nimmt auf seinem Wege durch *a* die extrahirten Stoffe mit. Man wiederholt diese Operation so oft, als der Aether noch etwas aufnimmt.

Erfolgt die Extraction unter Beihülfe von Wärme, so nennt man dies Digeriren. Man benutzt dazu das Sand- oder Wasserbad.

§. 3.

2. Krystallisation, Fällung, Filtration, Decantation.

Die hier geltenden Regeln sind dieselben, wie bei anorganischen Analysen.

Man nimmt zur Filtration gefaltete Filter, wenn rasches Durch-

laufen der Flüssigkeit wünschenswerth erscheint, aber einfache, wenn Coagula und Niederschläge in noch feuchtem Zustande vom Filter herabgenommen werden sollen.

Das Filtriren thierischer Flüssigkeiten bietet zuweilen eigenthümliche Schwierigkeiten dar, indem darin oft Theilchen suspendirt sind, die wegen ihrer Kleinheit durch die Poren des Filters mit durchlaufen, oder indem diese Flüssigkeiten eine so zähe klebrige Consistenz besitzen, dass sie die Poren des Filters verstopfen und gar nichts durchgeht.

Stehen in wohleingerichteten Laboratorien die trefflichen Bunsen'schen Vorrichtungen zu Gebote, mit denen man unter grosser Druckdifferenz mittelst der Wasserluftpumpen filtrirt, so gehen oft die schwerst filtrirbaren schleimigen Flüssigkeiten rasch und klar durchs Filter. Grossen Nutzen gewährt aber auch schon nebenstehende, ebenfalls von Bunsen angegebene und in Fig. 2 abgebildete Vorrichtung. *A* und *B* sind zwei gleich grosse, mindestens drei bis vier Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahne zur Regulirung des Wasserabflusses versehene Flaschen. Man füllt die Flasche *A*, natürlich bei geschlossenem Hahne, mit Wasser, verbindet sie mittelst des engen, aber starkwandigen Kautschukschlauches *a* mit der Flasche *B* und stellt *A* möglichst hoch, wie die Figur versinnlicht (6 bis 8 Fuss über der unteren), etwa auf das Repositorium des Arbeitstisches, *B* aber möglichst tief, z. B. auf den Fussboden, und verbindet die obere Flasche *A*, mittelst eines Kautschukschlauches *b* mit dem Filtrirkolben *C* (aus dickwandigem Glase), in welchen der Trichter mit dem Filter luftdicht eingesetzt ist. Oeffnet man nun den Hahn der Flasche *A*, so fliesst das Wasser aus der oberen Flasche in die untere (natürlich nach Oeffnen des Hahns auch der unteren) und bewirkt eine Luftverdünnung in der oberen Flasche und dem damit verbundenen Filtrirkolben. In Folge dieser Druckdifferenz filtriren auch sehr schleimige Flüssigkeiten, wie Speichel u. dgl., sowie gelatinöse Niederschläge sehr rasch. Ist das Wasser aus der oberen Flasche abgelaufen, so genügt es einfach, die obere Flasche an die Stelle der unteren, die untere an die Stelle der oberen zu setzen und den Kautschukschlauch *b* mit der in den Stopfen der Flasche *B* luftdicht eingesetzten Glasröhre zu verbinden, um den Apparat von Neuem benutzen zu können.

Sehr wesentlich zum Gelingen dieser Methode ist es, von Ausbauchungen und Unebenheiten freie Trichter mit einem scharf einspringenden Winkel von 60^0 auszuwählen, sowie das natürlich glatte Filter (aus starkem Filtrirpapier) dem Trichter genau derart anzupassen, dass es, mit Wasser benetzt, den Trichterflächen überall genau anliegt, ohne Luftblasen auf der unteren Fläche zu zeigen. Trotzdem reissen bei starker Druckdifferenz zuweilen diese Filter. Diesem Uebelstande begegnet man aber vollständig, wenn man in den Trichter ein kleines, äusserst dünnwandiges Platintrichterchen, Fig. 3, bringt, dessen Wände genau denen des Glastrichters anliegen und genau die Spitze desselben ausfüllen. Passende Trichter sammt den dazu passenden Platintrichterchen bezieht man von Herrn Mechani-

Fig. 2.



kus Desaga in Heidelberg, kann sich letztere aber

Fig. 3.



auch nach dem von Bunsen angegebenen Verfahren selbst herstellen*).

Milch, Blutserum und gewisse schleimige Niederschläge sind jedoch selbst durch diese Vorrichtungen nicht gut zu filtriren, wohl aber gelingt dies sehr gut auf nachstehende, von W. Zahn zuerst ausgeführte Weise. Fig. 4 (a. f. S.).

Eine Thonzelle, wie solche bei den Grove'schen und anderen constanten Ketten benutzt werden, wird an ihrem offenen Ende luftdicht verschlossen durch eine Kautschukkappe mit zwei Ansatzröhren, deren eine durch eine kurze Glasröhre mit dem Gummischlauch *b*

*) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXLVIII, S. 274.

der Flasche *A* luftdicht verbunden werden kann. In die zweite Ansatzröhre ist eine bis nahe auf den Boden der Zelle reichende Glasröhre eingeschoben, deren oberes Ende mittelst einer Kautschukröhre und einer Klemmschraube luftdicht verschlossen werden kann. Soll der Apparat zur Anwendung kommen, so setzt man die Thonzelle in einen nur wenig weiteren Glascylinder und giesst in diesen die zu filtrirende Flüssigkeit: Milch, Blut etc., so hoch ein, dass die ganze, von der Kautschukkappe freigebliebene Oberfläche der Thonzelle, von derselben umgeben ist. Man verbindet nun den Gummischlauch *b* der Flasche *A* mit der Ansatzröhre, welche das kurze Glasröhrenstück trägt und öffnet den Hahn der Flasche *A*, worauf die Filtration der Flüssigkeit durch die poröse Thonzelle beginnt. Das innerhalb der Thonzelle sich ansammelnde Filtrat ist wasserklar, während sich an der Aussenfläche derselben die suspendirten Theilchen: Milchkügelchen, Blutzellen etc., fest anlegen. Die in die Zelle hineinreichende Glasröhre, welche während der Operation durch die Klemmschraube geschlossen wird, dient dazu, das in der Zelle befindliche Filtrat, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, auszusaugen und von Zeit zu Zeit zu prüfen. Sie dient als Pipette. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 4. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass nicht alle Thonzellen für den gewünschten Zweck gleich gut geeignet sind. Ist ihre Porosität zu gering, so ist, namentlich bei Anwendung des Zweiflaschen-Apparates, die Druckdifferenz nicht gross genug, um den Durchtritt der Flüssigkeit durch die Zellenwand zu bewirken. Die Zellen müssen daher richtig ausgewählt werden.

Das Filtriren thierischer Flüssigkeiten durch Asbest, Leinwand oder

Fig. 4.

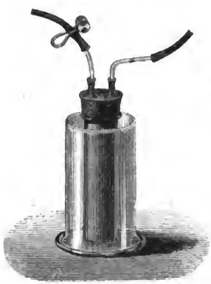
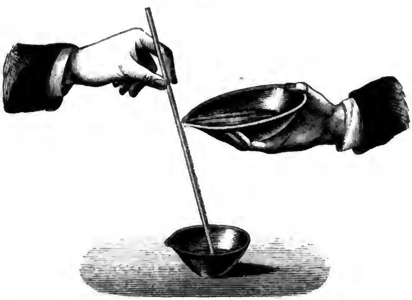


Fig. 5.



Seidenzeug, wie es auch wohl vorgeschlagen worden ist, soll man womöglich vermeiden, namentlich darf ein solches Verfahren bei quantitativen Analysen, sollen dieselben nicht zur Schmiererei werden, keine Anwendung finden. In einzelnen Fällen dagegen, wo Substanzen ausge-

presst werden sollen, bleibt nichts Anderes übrig, als zum Colatorium zu greifen. Soll aber die durchgelaufene und ausgepresste Flüssigkeit klar sein, so muss sie nachher erst durch Papier oder Asbest filtrirt werden.

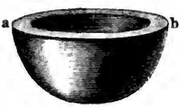
Bei dem Decantiren pflegt man, um das Herablaufen von Flüssigkeit an der äusseren Wand und somit Verlust zu verhüten, den Rand des Glases mit etwas Talg zu bestreichen. Dies muss aber unterbleiben, wenn die zu decantirende Flüssigkeit eine solche ist, welche Fett aufzulösen vermag, wie Alkohol oder Aether. Vor Verlust sichert man sich aber beim Filtriren und Abgiessen auch dadurch, dass man, wie Fig. 5 zeigt, die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen lässt.

§. 4.

3. Abdampfen und Trocknen.

Das Abdampfen geschieht bei thierischen Flüssigkeiten wie bei anorganischen, am besten in möglichst flachen Schalen von Porzellan, darf aber nur in den seltensten Fällen über freiem Feuer vorgenommen werden, da die organischen Stoffe durch einen hohen Hitzgrad sehr leicht zerstört werden; man kann von dieser allerdings sehr förderlichen Methode höchstens bei qualitativen Untersuchungen, auch da aber nur so lange Gebrauch machen, als die abzudampfenden Flüssigkeiten noch sehr verdünnt sind. Bei quantitativen Untersuchungen dagegen und auch bei qualitativen, wenn die Flüssigkeiten bereits concentrirt sind, muss das Abdampfen immer im Wasserbade, dessen einfachste Form in Fig. 6 abgebildet ist, oder im Sandbade oder Luftbade bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen werden. Zuweilen ist bei Flüssigkeiten das Abdampfen bei einer Temperatur zu bewerkstelligen, die weit unter 100° C. liegt. Hier bedient man sich am zweckmässigsten des Luftbades, oder eines nur schwach erwärmten Sandbades. Einzelne Substanzen können endlich ohne Zersetzung nur im luftverdünnten Raume abgedampft werden.

Fig. 6.

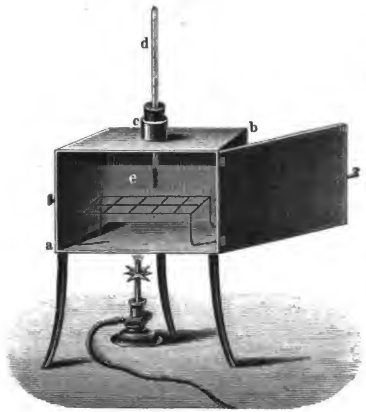


Da sich die organischen Stoffe überhaupt, ganz besonders aber die thierischen, so leicht zersetzen, muss auch beim **Trocknen** derselben eine gewisse Temperatur eingehalten werden.

Durch das Trocknen sucht man das den verschiedenen Stoffen, auch wenn sie abgedampft worden sind, noch inhärirende sogenannte **hygroscopische** Wasser, welches namentlich thierische Stoffe sehr hartnäckig zurückhalten, zu entfernen, um für quantitative Analysen einen bestimmten Ausgangspunkt in Bezug auf die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz zu gewinnen. Würden wir eine Substanz wägen und zu irgend einer Analyse verwenden, die noch eine sehr variable Menge unwesentlichen, aber das Gewicht der Substanz vermehrenden Wassers enthält, so erhielten wir bei der Berechnung der Resultate durchschnittlich zu geringe Zahlen, da ja die gefundenen einzelnen Gewichtsmengen auf eine Menge von Substanz be-

rechnet werden, die grösser erscheint, als sie wirklich ist, indem ein Theil ihres Gewichts dem unwesentlichen und variablen Wasser angehört. Man könnte daher ohne vollständiges Trocknen des zu analysirenden Stoffes nie richtige, selbst nicht einmal unter einander übereinstimmende Resultate erhalten, da die Menge des hygroskopischen Wassers bei einer und derselben Substanz unter verschiedenen Umständen sehr wechseln kann. Ist es endlich das einer thierischen Flüssigkeit eigenthümliche Wasser, dessen Menge bestimmt werden soll, so geschieht dies ebenfalls dadurch, dass man das Wasser durch Abdampfen und Trocknen verjagt, und es gilt auch hier das oben Gesagte. Wird nämlich der Rückstand nicht vollkommen getrocknet, so wird sein Gewicht durch das in ihm noch befindliche Wasser erhöht und dadurch die Menge des Wassers zu gering, jene der festen Stoffe zu hoch gefunden werden. Noch viel sorgfältiger wie beim Abdampfen muss beim Trocknen thierischer Stoffe eine zu hohe Temperatur vermieden werden. Da nun das Wasser erst bei 100° C. sich vollständig in Dampf verwandelt, bei 120 bis 130° C. aber bereits viele organische Substanzen sich zu zersetzen beginnen, so folgt, dass die beim Trocknen einzuhaltende Temperatur zwischen 100° bis 120° C. wird liegen müssen. Am leichtesten erzielt man eine solche constante Temperatur mittelst des in Fig. 7 abgebildeten Luftbades. *a b* ist ein Kasten von starkem Kupferblech; durch die Oeffnung *c* ragt der in einen Kork eingeklemmte Thermometer *d* in den inneren Raum des Kastens; *e* ist ein Gestell von Draht, auf welches die zu trocknenden Substanzen in Uhrgläsern u. dgl. gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer kleinen Spiritus- oder mittelst der Gaslampe. Ist letzteres der Fall, so ist es zweckmässig, um eine möglichst kleine Flamme ohne Gefahr des Zurückschlagens herzustellen, die Brenneröffnung der Lampe mit einem Drahtnetzhäubchen zu bedecken.

Fig. 7.



Am sichersten erzielt man aber constante Temperaturen mittelst des sogenannten Kemp-Bunsen'schen Regulators, der durch Mechanikus Desaga in Heidelberg zu beziehen ist.

Noch einfacher ist die in Fig. 8 versinnlichte Construction eines Luftbades. Die aus starkem Kupferblech gefertigte Büchse *A* ist durch den übergreifenden Deckel *B* lose geschlossen, der zwei Tubulaturen be-

sitzt. Die eine, C, ist zur Aufnahme des mittelst eines Korkes eingeklemmten Thermometers D bestimmt, E gestattet den entweichenden Wasserdämpfen den Ausgang. Innerhalb der Büchse, etwa auf halber Höhe derselben, tragen drei Stifte eine mit ringförmigem Ausschnitte versehene Kupferblechscheibe, welche zur Aufnahme der Tiegel mit den zu trocknenden Substanzen bestimmt ist. Das Erhitzen auch dieses kleinen Apparates geschieht mittelst einer kleinen Weingeist- oder der Gaslampe.

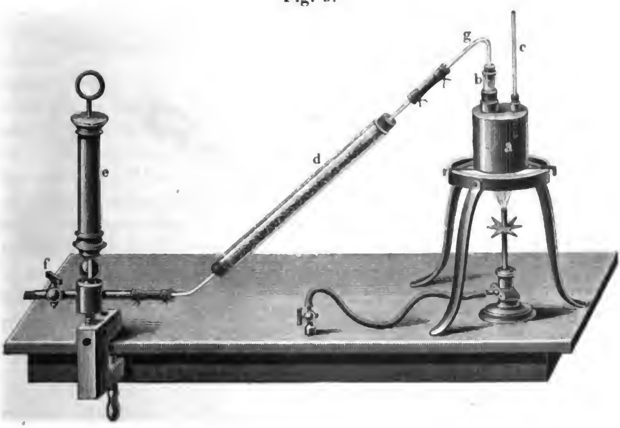
Fig. 8.



Soll das Trocknen im luftverdünnten Raume bei Luftwechsel und unter Mithülfe der Wärme vorgenommen werden, so dient dazu zweckmässig der in Fig. 9 abgebildete Apparat.

a ist ein oben mit zwei

Fig. 9.



Oeffnungen versehenes, mit Messing gelöthetes Gefäss von starkem Kupferblech, *b* ein Glasröhrchen, in welchem sich die zu trocknende Substanz befindet, *c* ein Thermometer, *d* eine Chlorcalciumröhre, *e* eine kleine Handluftpumpe. Beim Gebrauche erhitzt man *a* bis zum gewünschten Grade und pumpt alsdann *b* und *d* luftleer. Nach einigen Minuten lässt man durch den Hahn *f* wieder Luft einströmen, welche über das Chlorcalcium streichend, völlig getrocknet wird, pumpt wieder aus, und fährt so fort, bis in der Röhre *g* sich nicht der mindeste Beschlag von Feuchtigkeit mehr zeigt, wenn man sie durch Umgeben mit äthergetränkter Baumwolle abkühlt.

Eine Temperatur von 110° C. dürfte als die zweckmässigste zum Trocknen thierischer Stoffe im Allgemeinen anzunehmen sein.

Substanzen, die sich schon bei geringer Temperaturerhöhung zersetzen, oder die das Wasser sehr hartnäckig zurückhalten, dürfen nicht in der Wärme getrocknet werden; man trocknet sie unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure.

Um zu erfahren, ob eine Substanz auch wirklich vollkommen getrocknet ist, muss sie, nachdem sie einige Stunden im Trockenapparat gelassen worden war, gewogen, dann wieder in den Apparat für einige Zeit gebracht, abermals gewogen, und dies so oft wiederholt werden, als noch eine Gewichtsabnahme stattfindet.

Bezüglich der Operationen der Destillation und Sublimation ist nur wenig zu bemerken.

Zur Destillation kleinerer Flüssigkeitsmengen, zum Abdestilliren des Aethers oder Alkohols von ätherischen oder alkoholischen Lösungen ist ein Kölbchen mit Glaskühler, Fig. 10, sehr geeignet. Die aus dem

Fig. 10.

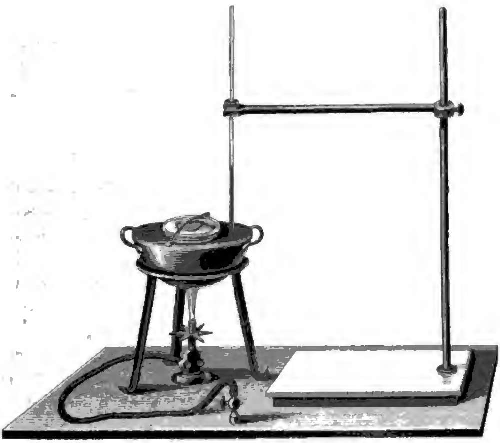


Destillationskölbchen *A* entweichenden Dämpfe gelangen in die Destillationsröhre *c*, die durch ein weiteres mit kaltem Wasser stets gefülltes

Glasrohr *B* geführt ist, und werden hier verdichtet. Als Vorlage dient ein Glaskölbchen. Die Trichterröhre *a* dient zum Nachfliessenlassen kalten Wassers, das Heberrohr *b* zum Abfluss des warm gewordenen aus dem Glaskühler.

Zu Sublimationen, z. B. der Benzoësäure, dient zweckmässig der Apparat Fig. 11. Derselbe besteht aus zwei gleich grossen, gut auf einander schliessenden Uhrgläsern, von denen das untere flacher, das obere mehr gewölbt ist; beide werden durch eine federnde Klammer zusammen-

Fig. 11.



gehalten. Soll der Apparat zur Anwendung kommen, so bringt man in das untere Uhrglas die zu sublimirende Substanz, schneidet hierauf eine Filtrirpapierscheibe aus, die genau den Durchmesser der Uhrgläser besitzt, legt selbe auf das untere Uhrglas, passt darauf das obere, schiebt über beide die Klammer, stellt den Uhrglasapparat auf das Kesselchen eines Wasserbades, das hier als Luftbad dient und in seinem übergreifenden Rande eine Oeffnung zur Aufnahme eines Thermometers besitzt, und erhitzt. Die sublimirende Substanz gelangt als Dampf durch das Papierdiaphragma, welches gleichsam als Filter wirkt, und setzt sich an der oberen Innenwand des oberen Uhrglases in Krystallen ab.

§. 5.

4. Das Einäschern.

Das Einäschern ist eine der organischen Analyse eigenthümliche Operation, die auf die Thatsache gegründet ist, dass organische Stoffe,

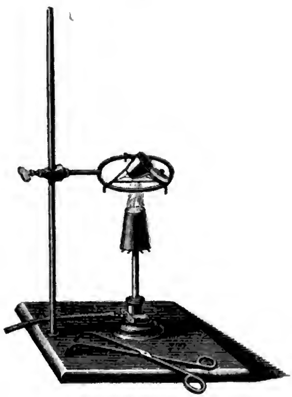
welche mineralische Bestandtheile enthalten, durch hohe Hitzgrade in der Art zersetzt werden, dass der organische Antheil der Substanz vollkommen verbrannt wird, während die mineralischen, feuerbeständigen Bestandtheile zum Theil freilich in anderer, als ihrer ursprünglichen Zusammensetzung, zurückbleiben.

Der Zweck dieser Operation ist sonach die Trennung der mineralischen, feuerbeständigen Bestandtheile eines thierischen Stoffes von den organischen, wobei letztere absichtlich verloren gegeben werden.

Das Einäschern wird entweder in einem Platintiegel, oder in einem Berliner Porzellan-Glühschälchen vorgenommen. Bei phosphorhaltigen organischen Körpern, sowie auch bei solchen, welche phosphorsaure Salze enthalten — es gehören hierzu fast sämmtliche thierische Stoffe —, leiden die Platintiegel leicht Schaden, indem durch die Kohle der verbrennenden Substanz der Phosphor aus der Phosphorsäure leicht reducirt wird und sich leichtflüssiges Phosphorplatin bildet. Im Allgemeinen sind daher Porzellantiegel vorzuziehen.

Man stellt den Tiegel mit der Substanz auf den Dreifuss einer Gaslampe, und verkohlt bei mässiger Hitze und mit der Vorsicht, dass die bei der Zersetzung sich zuweilen stark aufblähenden Substanzen nicht übersteigen. Sobald dies stattzufinden droht, ermässigt man sogleich die Hitze durch Regulirung der Flamme. Ist die organische Substanz vollkommen verkohlt, so giebt man stärkere Hitze und steigert sie allmählich bis zur dunklen Rothgluth. Die Kohle verbrennt nach und nach mehr oder weniger vollständig, ihre Verbrennung wird wesentlich befördert, wenn man dem Tiegel eine geneigte Stellung giebt, und den Luftzutritt durch horizontales Daranlegen des Deckels begünstigt. Fig. 12.

Fig. 12.



Diese Methode der Bestimmung der Mineralbestandtheile findet aber nur dann Anwendung, wenn es sich um die ungefähre Bestimmung der Mineralbestandtheile einer organischen Substanz handelt.

Zur Ausführung genauer Aschenanalysen aber muss man Methoden in Anwendung ziehen, die die Uebelstände des soeben beschriebenen Einäscherns möglichst umgehen. Durch starke und anhaltende Glühhitze können nämlich einzelne Bestandtheile der Asche, wie Chlor

und Schwefelsäure (letztere durch die reducirende Einwirkung der Kohle in Schwefelmetall umgesetzt und zum Theil aus diesem zu schwefliger Säure oxydirt ausgetrieben) verflüchtigt werden, und sich überhaupt durch den Einäscherungsprocess die mineralischen Bestandtheile anders gruppiren und theilweise in einem anderen Zustande in der Asche gefunden werden, als sie in der ursprünglichen Substanz vorhanden waren.

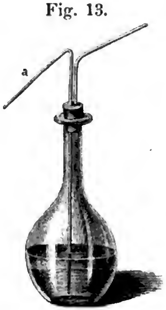
Diese genaueren Methoden, welche im Wesentlichen darauf beruhen, dass man die getrocknete Substanz zunächst bei mässiger Hitze nur verkohlt, dann die Kohle von den löslichen Salzen (Chloralkalien, phosphorsauren, schwefelsauren Alkalien etc.) durch Auslaugen mit Wasser befreit und die rückständige Kohle dann erst vollständig einäschert, finden sich im zweiten Theile an den betreffenden Orten genauer beschrieben.

§. 6.

5. Auswaschen der Niederschläge.

Wenn Niederschläge auf Filtern vollständig ausgewaschen werden sollen, so ist erstes Erforderniss, dass die Filter nicht über den Rand des Trichters hinausragen, sie müssen etwas kleiner sein, als der letztere. Ist dies nicht der Fall, so zieht sich die filtrirende Lösung durch Capillarität über den Rand des Trichters und kann nun von dem oberen Rande des Filters nicht mehr ausgelaugt werden. Das Auswaschen geschieht mittelst der Spritzflasche, deren gewöhnlichste Gestalt Fig. 13 versinnlicht.

Fig. 13.



Das Auswaschen ist so lange fortzusetzen, bis das Wasser rein abläuft, was man daran erkennt, dass ein Tropfen des ablaufenden Filtrats auf Platinblech erhitzt, sich ohne Rückstand verflüchtigt. Soll mit Alkohol oder Aether ausgewaschen werden, so ist das Verfahren dasselbe. Die Operation wird durch die Benutzung der Wasserluftpumpe oder des in Fig. 2 abgebildeten Apparates ausserordentlich beschleunigt.

§. 7.

6. Dialyse.

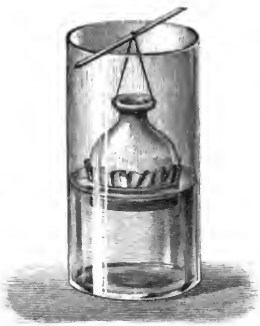
Wenn es sich um die Trennung krystallisirbarer Materien von unkrystallisirbaren in ihren Lösungen handelt, findet eine Operation mit grossem Nutzen Anwendung, welche als Dialyse bezeichnet wird. Die Operation gründet sich auf die von Graham ermittelte Thatsache, dass

in Wasser gelöste Stoffe sich gegen feuchte Membranen, thierische Blase, Pergamentpapier u. dgl. sehr verschieden verhalten. Eine grosse Classe von Stoffen, wozu namentlich alle krystallisationsfähigen gehören, zeigen nämlich die Eigenthümlichkeit, durch die Membran zu diffundiren, d. h. sie zu durchdringen, wenn sich jenseits derselben Wasser befindet, während anderen, namentlich allen amorphen Körpern, wie Gummi, Dextrin, Leim, Albuminaten, amorphen Extractivstoffen u. a. m., diese Fähigkeit abgeht. Erstere Substanzen bezeichnet man als Krystalloide, letztere als Colloide.

Senkt man daher Lösungen beider Arten von Substanzen in Gefässen, deren Boden durch ein Diaphragma von Pergamentpapier ersetzt ist, in ein grösseres mit Wasser gefülltes Gefäss zum Theil ein, so gehen die Krystalloidsubstanzen allmählich durch das Diaphragma und diffundiren in das äussere Wasser, während die Colloidsubstanzen zurückbleiben. Zu dialytischen Versuchen sehr geeignete Apparate versinnlichen Fig. 14 und Fig. 15.

In Fig. 14 ist der Dialysator ein glockenförmiges Gefäss, dessen untere weitere Mündung mit Pergamentpapier überspannt ist. In Fig. 15 besteht er aus einem am besten aus Guttapercha gefertigten Reife, dessen eines Ende ebenfalls mit Pergamentpapier verschlossen wird. Das Pergamentpapier muss vorher angefeuchtet und dann stramm derart über den Dialysator gezogen werden, dass es sich noch 2 bis 3 Zoll über die äussere Wand desselben legt. Hier wird es durch eine Schnur gut befestigt. Erste Bedingung des Gelingens der Operation ist es, dass das Pergamentpapier keine Fehlstellen hat. Man erkennt dies daran, dass, wenn Wasser in den Dialysator gegeben wird, dann an der unteren Fläche des Diaphragmas sich Wassertropfen zeigen. Solche Fehlstellen verbessert man durch Auftragen von flüssigem Eiweiss und Eintauchen des Diaphragmas in heisses Wasser. Bei der Dialyse giebt man die zu dialysirende Flüssigkeit in den Dialysator, wobei man dahin zu sehen hat, dass die Flüssigkeitsschicht die Höhe von $^1/_2$ Zoll nicht übersteigt und senkt dieselbe in das grössere äussere, mindestens die vierfache Wassermenge enthaltende Gefäss dergestalt, dass die Flüssigkeit im Dialysator mit der äusseren Flüssigkeit im gleichen Niveau steht. Fig. 14 versinnlicht, wie dies bei Anwendung des glockenförmigen Dialysators bewerkstelligt wird. Dient der Reif als

Fig. 14.



Dialysator, so lässt man diesen einfach auf dem Wasser schwimmen, wie Fig. 15 zeigt.

Nach längerer oder kürzerer Zeit, je nach der Natur der zu dialysirenden Flüssigkeit, findet sich der grösste Theil der Krystalloidsubstanzen im äusseren Wasser und kann durch Abdampfen desselben gewonnen werden, während die Colloidsubstanzen auf dem Dialysator zurückbleiben.

Fig. 15.



Die Methode kann in einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Gewinnung des Kreatins aus Fleischflüssigkeit, mit Nutzen Anwendung finden. Ihrer allgemeinen Verwendbarkeit steht der Umstand hindernd im Wege, dass namentlich bei sehr fett- und eiweissreichen Flüssigkeiten die Dialyse sehr langsam erfolgt, so dass sie oft auch bei nicht sehr grossen Mengen Flüssigkeit fünf und mehrere Tage beansprucht, wo dann vor Beendigung derselben Fäulniss bei fäulnissfähigen Körpern eintritt. Auch ist es eine Unbequemlichkeit, dass man, um die diffundirten Stoffe zu gewinnen, grosse Wassermengen abdampfen muss.

§. 8.

7. Die Gewichtsbestimmung.

Die Gewichtsbestimmung zoochemischer Verbindungen geschieht entweder direct mittelst der Wage, oder auf indirectem Wege durch Titriren.

Ueber die Theorie der Wage, ihre Empfindlichkeit, die beim Wägen im Allgemeinen zu beobachtenden Regeln ist Fresenius: Quantitative Analyse, zu vergleichen. Alles dort Angeführte gilt auch von der Wägung organischer und thierischer Substanzen. Das bei den Gewichtsbestimmungen gegenwärtig ganz allgemein übliche Gewicht (bei wissenschaftlich chemischen Arbeiten) ist das französische Gramm-Gewicht, dessen Eintheilung als bekannt vorausgesetzt werden muss.

Zu quantitativen zoochemischen Untersuchungen bedarf man einer grösseren Wage, auf der man mehrere Pfunde wägen kann, wozu eine gewöhnliche Apothekerwage geeignet ist; jedoch verfertigt man jetzt, vorzugsweise für physiologische Zwecke, eigene grössere und dabei sehr empfindliche Wagen, deren Einrichtung erlaubt, kleinere Thiere darauf

zu wägen. Ferner bedarf man einer feinen chemischen Wage von einer Empfindlichkeit, dass sie bei 30 bis 40 Grm. Belastung etwa noch $^1/_2$ Milligramm ausschlägt. Bei Anschaffung derartiger Wagen ist ganz besonders auf die Grösse der Wagschalen Rücksicht zu nehmen, die erlauben muss, Porzellanschalen, Cylindergläser u. dgl. bequem darauf zu stellen.

In Bezug auf die bereits oben angedeuteten Eigenthümlichkeiten der organischen Substanzen sind folgende Vorsichtsmaassregeln bei der Wägung thierischer Stoffe unerlässlich:

1. Man wäge alle Flüssigkeiten so rasch wie möglich, da dieselben durch Verdunstung ungemein schnell an Gewicht abnehmen. Namentlich gilt dies von jenen Flüssigkeiten, die, wie Blut und Harn, ursprünglich eine höhere Temperatur besitzen, als die nach der Entfernung aus dem Organismus sie umgebende Luft. Lässt man solche Flüssigkeiten, bevor man sie wägt, längere Zeit stehen, so verlieren sie einen Theil ihres Wassers und werden daher leichter als sie ursprünglich waren. Diese Gewichtsabnahme ist um so bedeutender, je flacher die Gefässe, je grösser daher die Oberfläche der verdunstenden Flüssigkeit. Es ist deshalb immer gerathen, die Gefässe bis zur Wägung mit gut schliessenden Glasplatten bedeckt zu halten.

2. Die getrockneten Rückstände wäge man erst dann, wenn sie vollständig abgekühlt sind; um aber zu verhüten, dass sie während dieser Zeit Feuchtigkeit anziehen, bringe man sie unmittelbar vom Luftbade oder Wasserbade, oder wenn sie geglüht worden sind, von der Lampe in einen sogenannten Exsiccator, Fig. 16 und trage sie, wenn man zur Wage geht, nicht in freier Hand, sondern in diesem Apparate zur Wage. Zweckmässige, leicht transportable Exsiccatoren versinnlichen Fig. 16 und Fig. 17.

Der Exsiccator, Fig. 16, ist eine Glasdose von starkem Glase mit einem luftdicht schliessenden Glasdeckel, dessen luftdichter Verschluss durch Bestreichen seiner anschliessenden Ränder mit Fett bewirkt wird. In die Mündung der Glasdose ist ein Messingring eingepasst, an dem ein Dreieck von Eisen- oder besser Platindraht befestigt wird, welches zur Aufnahme der Tiegel dient. In der Dose befindet sich concentrirte Schwefelsäure. Einen Chlorcalciumexsiccator versinnlicht Fig. 17. Er bedarf keiner näheren Beschreibung.

3. Die Wägungen selbst führe man so schnell aus, als es sich mit der erforderlichen Genauigkeit derselben verträgt, da bei zu langsamem Wägen bemerkliche Gewichtszunahme (bei getrockneten Rückständen) oder Gewichtsabnahme (bei Flüssigkeiten) stattfinden kann.

4. Sind die zu wägenden Substanzen hygroskopisch, d. h. ziehen sie Wasser aus der Luft an, so dürfen sie nicht in offenen Gefässen auf die Wage gebracht werden, weil sie in diesem Falle während des Wägens an Gewicht zunehmen würden. Zu diesen hygroskopischen Substanzen

gehört aber vorzugsweise das Filtrirpapier; sind daher getrocknete Filtra zu wägen, so geschieht dies sehr zweckmässig in dem Apparate Fig. 18.

Fig. 16.



Fig. 17.



Er besteht einfach aus zwei gut auf einander schliessenden kleinen

Fig. 18.



Uhrgläsern, welche durch eine federnde Messingklammer fest gegen einander gepresst werden. Die Messingklammern müssen aus möglichst dünnem Messingblech gefertigt sein. Der gleiche Apparat kann natürlich auch zum Wägen anderer hygroskopischen Substanzen Anwendung finden. Das Trocknen derartiger Substanzen im Luftbade etc. geschieht ebenfalls in diesem Apparate, nachdem man das obere Uhrglas abgenommen und in das untere gelegt hat. Soll zur Wägung geschritten werden, so deckt man das untere Uhrglas wieder über das obere, schiebt die Klammer darüber, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

5. Die zu wägenden Substanzen dürfen niemals unmittelbar auf die Wagschale gelegt werden. Das Abwägen geschieht stets in passenden Gefässen von Glas, Porzellan, Platin. Eben so wenig dürfen sie auf Papier oder Kartenblättern gewogen werden (wegen der Hygroskopicität der letzteren).

6. Endlich dürfte für Anfänger die Bemerkung nicht überflüssig sein, dass bei feineren Wägungen die Gewichte niemals mit den Fin-

gern angefasst und auf die Wage gebracht werden dürfen. Man bringt sie stets mittelst der dem Gewichtssatze beigegebenen Pincette auf die Wage.

§. 9.

8. Messen von Flüssigkeiten.

Die volumetrischen Methoden (Titrirmethoden, Maassanalysen) sind für die zoochemische Analyse von hervorragender Bedeutung; namentlich die quantitative Analyse des Harns, die für die Physiologie und Pathologie wichtigste, wird grösstentheils volumetrisch durchgeführt. Da, wo diese Methoden überhaupt anwendbar sind, bieten sie grosse Vortheile dar, namentlich den der ausserordentlich schnellen und bequemen Ausführbarkeit, so dass auch in chemischen Operationen minder Geübte sich leicht damit vertraut machen können, und die einzelnen Bestimmungen jetzt nicht selten in eben so viel Minuten zu Ende geführt werden, als sonst in Stunden, ja Tagen.

Alle sogenannten Titrirmethoden oder Maassanalysen haben den Zweck, bei der Bestimmung der in einer Lösung enthaltenen Menge eines Stoffes die Anwendung der Wage entbehrlich zu machen.

Während bei der directen Gewichtsbestimmung die zu bestimmende Verbindung in eine wägbare Form durch Fällung, Glühen etc. übergeführt und dann gewogen wird, ermittelt man bei den Titrirmethoden die Menge des Reagens, die zur Vollendung irgend einer Reaction nöthig ist. Die gewöhnliche, directe Gewichtsbestimmung des Chlors z. B. besteht darin, dass man zu der die Chlorverbindung enthaltenden Lösung so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Der vollständig abgesetzte Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen. Da man die Zusammensetzung dieses Niederschlages: des Chlorsilbers, genau kennt und weiss, dass letzteres aus einem Aeq. Silber und einem Aeq. Chlor besteht, so lässt sich aus dem Gewichte desselben der Chlorgehalt der fraglichen Lösung leicht berechnen. Ich erfahre aber auch den Chlorgehalt einer Chlorverbindungen enthaltenden Lösung, wenn ich die Quantität von salpetersaurem Silberoxyd ermittele, die nöthig ist, um aus dieser Lösung alles Chlor in der Form von Chlorsilber auszufällen. Auf je 1 Aeq. des salpetersauren Silberoxyds, die ich zur Ausfällung gebraucht habe, also auf je 170 Gewichtstheile verbrauchten Silbersalpeters, werden in der Lösung 35,5 Gewichtstheile, d. h. ein Aeq. Chlor enthalten sein, denn um ein Aeq. Chlor aus einer Lösung auszufällen, ist ein Aeq. salpetersaures Silberoxyd nöthig.

Um aber die Quantität Reagens, die zur Vollendung einer Reaction nöthig ist, leicht und schnell bestimmen zu können, bereitet man sich Lösungen, deren Gehalt an Reagens in einem bestimmten Volumen Flüssigkeit bekannt ist. Gewöhnlich ermittelt man den Gehalt durch Abwägen einer bestimmten Quantität Reagens und Auflösen desselben zu

einem bestimmten Volumen Flüssigkeit. Wenn ich z. B. 29,063 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Wasser löse, und die Lösung so weit verdünne, dass ihr Volumen genau 1000 C.C. = 1 Liter beträgt, so habe ich eine Lösung, von der 1 C.C. genau $\frac{29{,}063 \text{ Grm.}}{1000} = 0{,}0290$ Grm. salpetersaures Silberoxyd enthält. Habe ich nun von dieser Lösung, um alles Chlor aus einer Chlorverbindungen enthaltenden Lösung auszufällen, 10 C.C. verbraucht, so sind in diesen 10 C.C. genau $0{,}0290 \times 10 = 0{,}290$ Grm. salpetersaures Silberoxyd enthalten, und diese entsprechen 0,060 Grm. Chlor in der Lösung nach dem Ansatze

$$\underset{\text{1 Aeq. Silbersalpeter.}}{170} : \underset{\text{1 Aeq. Chlor.}}{35{,}5} = 0{,}290 : x$$
$$x = 0{,}0605.$$

Solche Reagenslösungen von bestimmtem Gehalt heissen **titrirte Flüssigkeiten** (Liqueurs titrées) und eine Flüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt an Reagens bringen, heisst **Titriren**.

Wenn aber die Titrirmethoden ein genaues Resultat geben sollen, ist es unumgänglich nothwendig, auf das Titriren der sogenannten Probeflüssigkeiten die grösste Sorgfalt zu verwenden, im Besitze genau gearbeiteter Messgefässe zu sein und deren Behandlung zu verstehen. Wir werden im speciellen Theile in einem Anhange die Bereitung der Probeflüssigkeiten genau angeben, hier aber ist der Ort, die zur Ausführung der Titrirmethoden nöthigen **Instrumente**, sowie die Regeln bei ihrem Gebrauche zu beschreiben.

Die Instrumente und Gefässe, deren man sich zur genauen Volumenbestimmung von Flüssigkeiten bedient, lassen sich in die nachfolgenden drei Kategorien bringen:

1. Messcylinder und Messkolben.
2. Pipetten.
3. Tropfgläser (Büretten).

Die Messgefässe der ersten Art sind auf „**Einguss**" graduirt, d. h. sie fassen bis zur Marke die angegebene Menge Flüssigkeit. Von derartigen Instrumenten erwähnen wir:

Fig. 19.



a. Den **Messcylinder**.

Eine sehr zweckmässige Form desselben versinnlicht Fig. 19.

Auf dem 2 bis 3 Centimeter im Lichten haltenden Glascylinder mit Glasfuss sind die Theilstriche, von unten nach oben zählend, mittelst Flusssäure oder Diamant aufgetragen und zwar entspricht jeder Theilstrich einem **Cubikcentimeter**. Der Rand des Cylinders muss abgeschliffen sein, damit man ihn durch eine Glasplatte luftdicht verschliessen kann. Derartige Cylinder sind sehr geeignet, um auch grössere Flüssigkeitsmengen mit Genauigkeit abzumessen.

b. Den Messkolben.

Derselbe, in Fig. 20 in seiner zweckmässigsten Gestalt versinnlicht, ist ein Setzkolben von starkem, gut gekühlten Glase, welcher bis zu einer Marke an seinem Halse ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen fasst. Man findet solche Kolben von 100, 200, 250, 500 und 1000 C.C. (Literkolben) Capacität im Handel. Hat man Flüssigkeitsvolumina mittelst des Messcylinders oder mittelst des Messkolbens gemessen, und sie sollen vollständig in andere Gefässe übertragen werden, so genügt es nicht, sie einfach zu entleeren, weil in diesem Falle Tropfen der Flüssigkeiten an der Innenwand der Gefässe zurückbleiben würden. Es müssen daher derartige Gefässe nach ihrer Entleerung mit Wasser nachgespült werden.

Fig. 20.



Die Gefässe der zweiten und dritten Kategorie, nämlich Pipetten und Büretten, sind auf „Ausguss" (à l'écoulement), mit von oben nach unten zählender Theilung graduirt, sie lassen mithin beim Entleeren so viel Raumtheile Flüssigkeit ausfliessen, wie die darauf angebrachten Theilstriche angeben.

c. Die graduirten Pipetten

dienen dazu, um ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen aus einem Gefässe herauszunehmen und in ein anderes zu bringen. Die gewöhnlichste Form derselben ist die in Fig. 21 abgebildete. Für die zoochemische Analyse sind vorzugsweise solche von 10, 15, 25 und 50 C.C. Inhalt erforderlich. Ihr oberer und unterer Rand müssen sorgfältig abgeschliffen sein. Die Pipetten sind gewöhnlich so graduirt, dass sie, genau bis zu ihrer Marke gefüllt, das bezeichnete Flüssigkeitsvolumen in einem Strahle ausfliessen lassen, wobei also der zuletzt noch anhängende Tropfen nicht abgeblasen zu werden braucht.

Die Pipetten sind sehr geeignet, um ohne vieles Tasten und in wenig Augenblicken von der zu prüfenden Flüssigkeit ein bestimmtes Volum herauszunehmen und zu weiterer Behandlung verwenden zu können. Bei ihrem Gebrauche werden sie durch Eintauchen des unteren Endes und Ansaugen mittelst des Mundes am oberen Ende gefüllt. Man erhebt dabei die Flüssigkeit etwas über die Marke, entfernt die Lippen und setzt den Zeigefinger rasch oben auf, während die Pipette von den Spitzen des Daumens und des Mittelfingers gehalten wird. Nun legt man die untere Mündung der Pipette an die Wand des Gefässes, aus dem man die Flüssigkeit aufgesogen hat, lüftet ein klein wenig den Zeigefinger und lässt genau bis zur Marke ausfliessen. In diesem Augenblicke hemmt man die Entleerung durch festes Aufsetzen des Zeigefingers und bringt ohne Zeitverlust den Inhalt in das zur Aufnahme bestimmte Gefäss, wo-

bei man die Ausflussöffnung der Pipette, um Verlust durch Aufspritzen zu vermeiden, an die Gefässwand anlegt.

Instrumente, welche zum Abmessen und Ausfliessenlassen beliebiger Flüssigkeitsvolumina dienen, sind

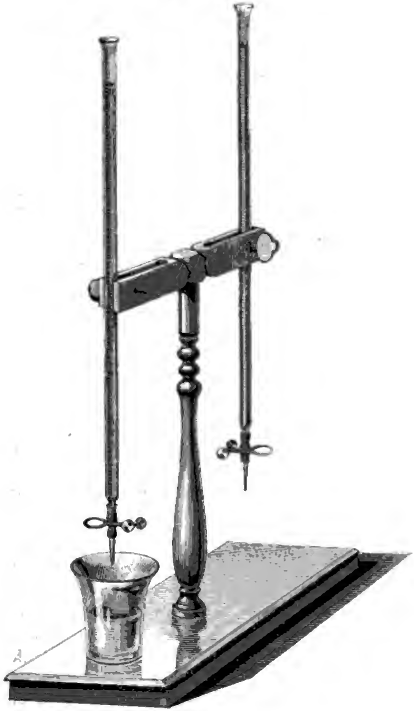
d. Die Büretten.

Die bequemste und zweckmässigste Form der Büretten, welche sich namentlich für die in der zoochemischen Analyse üblichen Titrirmethoden am besten eignet, ist die von Mohr angegebene Quetschhahnbürette, Fig. 22.

Fig. 21.



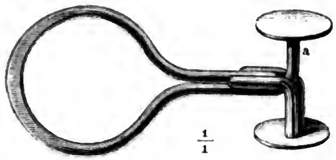
Fig. 22.



Dieselbe besteht aus einer in eine gewisse Anzahl Cubikcentimeter eingetheilten Glasröhre, die am unteren Ende eng ausgezogen ist. An dieses offene Ende bindet man eine ungefähr zolllange enge Röhre von vulcanisirtem Kautschuk, in deren untere Oeffnung eine kurze eng ausgezogene und scharf abgeschnittene Glasröhre als Austropföffnung ge-

steckt und fest gebunden wird, jedoch so, dass zwischen den beiden Enden der Glasröhren ein gewisser Zwischenraum bleibt. Auf diese Stelle der Kautschukröhre wird der sogenannte Quetschhahn oder die Klemme aufgesetzt (in Fig. 23 in natürlicher Grösse abgebildet) und dadurch die Ausflussröhre abgeschlossen. Aus dickem Messingdraht gefertigt, öffnet sich dieser Quetschhahn durch Druck auf die beiden Enden und schliesst sich von selbst wieder beim Aufhören des Druckes. Das obere Ende der Bürette ist, um das Eingiessen der Flüssigkeiten zu erleichtern, wie der Holzstich erkennen lässt, zweckmässig trichterförmig erweitert. Beim Gebrauche wird die Röhre mittelst einer Klammer oder eines Halters senkrecht befestigt, bei geschlossener Klemme die Probeflüssigkeit eingefüllt und zwar bis über den Nullpunkt, und dann durch Druck auf die Klemme so viel ausfliessen gelassen, dass die Flüssigkeit genau auf den Nullpunkt zu stehen kommt. Nachdem das Gefäss mit der zu prüfenden Flüssigkeit unter die Bürette gestellt ist, wird durch allmählichen Druck auf die Klemme das Ausfliessen der Flüssigkeit bewirkt, welches bei stärkerem Drucke in vollem Strahle, bei schwächerem tropfenweise und zwar mit der grössten Sicherheit und Schärfe geschieht. Man kann während des Ausfliessens die verbrauchten Masstheile ablesen und hat noch ausserdem eine Hand frei, um die Flüssigkeit, die geprüft wird, umzuschwenken, mit einem Glasstabe umzurühren u. s. w. Man muss von diesen Büretten für die im speciellen Theile anzugebenden Bestimmungen mindestens 2 bis 4 Stück à 10, 15, 25 bis 50 C.C. vorräthig haben.

Fig. 23.



Eine andere Form der Bürette ist die Gay-Lussac'sche, Fig. 24 (a. f. S.). Diese Form eignet sich zur Anwendung in jenen Fällen, in denen die in den Büretten enthaltenen Flüssigkeiten Kautschuk angreifen würden. Wie der Holzstich zeigt, ist an die weitere Röhre mit der Cubikcentimetertheilung eine engere, oben schnabelförmig gebogene Ausgussröhre angelöthet. Die Lösung wird auch hier genau bis zum Nullpunkte aufgefüllt, und beim Gebrauche das Instrument so weit gesenkt, dass die Lösung aus der engeren Ausgussröhre tropfenweise ausfliesst. Um das Herabrinnen von Tropfen an derselben zu verhindern, ist es zweckmässig, den Rand ihrer Mündung mit etwas Talg oder Wachs zu bestreichen. Ist die Reaction beendigt, so stellt man das Instrument in einem Holzfusse aufrecht und liest ab, wie viel C.C. der Lösung verbraucht sind. Statt dieser Bürettenform sind für dieselben Fälle gegenwärtig Büretten mit Glashähnen vielfach im Gebrauche.

Bei der Ausführung der Titrirmethoden ist auf das Ablesen die

grösste Sorgfalt zu verwenden, denn nächst der richtigen Bereitung der Probelösungen hängt davon der Erfolg der Methode ab.

Vor Allem ist darauf zu sehen, dass keine Blasen auf der Flüssigkeitsoberfläche das Ablesen ungenau machen; durch Abwarten, Zerstören mit einem Glasstabe, einem Federbarte, im Nothfall durch einen Tropfen

Fig. 24.

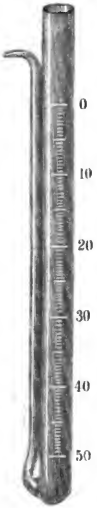


Fig. 25.

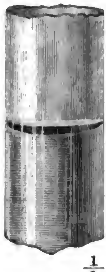


Fig. 26.



Aether, können sie entfernt werden.

Ferner muss die Flüssigkeitsoberfläche wagerecht stehen und das Auge mit dem Flüssigkeitsniveau in einer Ebene liegen.

Liest man gegen eine hellbeleuchtete Wand ab, so erscheint das Flüssigkeitsniveau, wie es Fig. 25 darstellt. Hält man dagegen dicht hinter die Bürette ein gut beleuchtetes weisses Kartenblatt, so zeigt sich das Niveau wie in Fig. 26.

In beiden Fällen liest man an der unteren Gränzlinie der schwarzen Zone ab, weil diese sich am schärfsten bestimmen lässt. Eine schärfere Ablesung garantirt der Erdmann'sche Schwimmer, bezüglich dessen auf die analytischen Handbücher verwiesen werden muss.

§. 10.

9. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten geschieht wie bekannt am schnellsten durch Aräometer, und es findet diese Methode auch in der Technik und wo es sich darum handelt, die Dichtigkeit einer Säure, einer Lauge, einer Zuckerlösung, eines Weingeists u. s. w. nur ungefähr zu ermitteln, allgemeine Anwendung. Wo es sich aber um wissenschaftliche Genauigkeit handelt, ist sie nicht brauchbar, da die Aräometer nicht empfindlich genug sind, um sehr geringe Dichtigkeitsunterschiede anzugeben, und man, um einige Sicherheit zu erzielen, für die verschiedenen Flüssigkeiten auch verschiedene, eigens dafür berech-

nete Aräometer verfertigen lassen müsste, was natürlich kostspielig, unbequem und sogar nicht einmal immer ausführbar wäre.

Aus diesen Gründen macht man auch in der Regel von dieser Methode bei der Dichtigkeitsbestimmung thierischer Flüssigkeiten keinen Gebrauch und benutzt ein Verfahren, welches zwar nicht so rasche, aber bei richtiger Ausführung sehr genaue Resultate giebt und dazu den Vortheil gewährt, ausser einem Fläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, oder einem billig und leicht zu erhaltenden, eigens eingerichteten solchen Fläschchen: einem Piknometer, keine Apparate nöthig zu machen, dabei viel weniger Flüssigkeit zu erfordern, wie die aräometrische Methode.

Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit erfährt, wenn man das absolute Gewicht eines bestimmten Volumens der fraglichen Flüssigkeit durch das absolute Gewicht eines genau gleichen Volumens destillirten Wassers dividirt.

Die Ausführung geschieht folgendermaassen:

Ein Fläschchen von weissem Glase mit vollkommen luftdicht schliessendem gut eingeriebenem Glasstöpsel, und von beliebigem Rauminhalt *), es mag etwa 30 bis 60 Gramm destillirten Wassers fassen, wird sorgfältig gereinigt, getrocknet und leer auf einer feinziehenden Wage genau gewogen. Man notirt das Gewicht, füllt das Fläschchen mit destillirtem Wasser gestrichen voll, entfernt etwa hängengebliebene Luftblasen durch Aufklopfen des Fläschchens auf die Unterlage und durch Daranklopfen mit dem Finger, drückt nun mit rascher Bewegung den Stöpsel luftdicht ein, sieht nach, ob sich hierbei keine Luftblasen mit eingeschlossen haben, in welchem Falle man wieder öffnen, neuerdings Wasser aufgiessen und wie oben verfahren müsste, und trocknet endlich das Fläschchen sorgfältig, anfangs mit einem reinen leinenen Lappen, zuletzt mit Filtrirpapier von aussen ab. Ist dies geschehen, so bringt man es auf die Wage und wägt wieder. Zieht man von dem so erhaltenen Gewicht des mit destillirtem Wasser gefüllten Fläschchens das bereits bekannte des leeren Fläschchens ab, so erhält man genau das absolute Gewicht jenes Volumens destillirten Wassers, welches das Fläschchen zu fassen vermag. Man notirt sich dieses Gewicht ein- für allemal.

Ist nun das specifische Gewicht irgend einer thierischen Flüssigkeit zu bestimmen, so füllt man das wieder entleerte und getrocknete (oder um das anhängende Wasser zu entfernen, mit der zu prüfenden Flüssigkeit wiederholt ausgespülte) Fläschchen unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit der Flüssigkeit, verschliesst, trocknet wie oben von aussen ab und wägt; zieht man von dem so gefundenen Gewicht des

---

*) Im Handel kommen solche Fläschchen vor, die nach der Angabe genau 1000 oder 500 Gran fassen sollen, was, wenn dies wirklich immer der Fall wäre, die Berechnung sehr vereinfachen würde. Allein man kann sich nie auf ihre Genauigkeit verlassen, und muss sie immer genau controliren.

Fläschchens sammt der Flüssigkeit, jenes des leeren Fläschchens ab, so erhält man das absolute Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches genau dem Volumen der im obigen Versuch bestimmten Menge destillirten Wassers entspricht. Man hat nun dieses absolute Gewicht durch das bereits bekannte des destillirten Wassers zu dividiren und erhält als Quotienten das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

Zur Erläuterung möge folgendes Beispiel dienen:

Gewicht des leeren Fläschchens: 15,235 Grm.,
des Fläschchens mit destillirtem Wasser: 46,327 Grm.

	46,327 Grm.
davon ab	15,235 „
	31,092 Grm. destillirtes Wasser.

Gewicht des Fläschchens mit **Milch**:

	47,226 Grm.
Fläschchen	15,235 „
	31,991 Grm. Milch.

Man hat also jetzt die Proportion:

31,092 : 31,991 = 1 (das specifische Gewicht des Wassers) : x

$$\text{woraus } x = \frac{31{,}991 \cdot 1}{31{,}092} = 1{,}0289.$$

Das specifische Gewicht dieser Milch wäre demnach = 1,0289, jenes des Wassers zu 1 angenommen.

Vorzuziehen ist es, statt eines gewöhnlichen Fläschchens sich zur Dichtigkeitsbestimmung von Flüssigkeiten eines sogenannten **Piknometers** zu bedienen. Es sind dies halbkugelförmige oder kugelförmige Gläschen mit enger Oeffnung, welche durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen sind, der, aus einem Stücke einer Thermometerröhre verfertigt, von einem feinen Haarröhrchen durchbohrt wird.

Diese Fläschchen wiegen sehr leicht, 4 bis 6 Grm., fassen eine **verhältnissmässig** bedeutende Menge Flüssigkeit, 20 bis 30 Grm. und verhüten das Eingeschlossenwerden von Luftblasen, sowie das Zerspringen des Gefässes bei etwaiger Erwärmung, indem ein Theil der Flüssigkeit durch das feine Haarröhrchen austreten kann.

Beim Gebrauche füllt man sie mit einem kleinen Trichter, setzt dann den Stöpsel vorsichtig auf und drückt ihn ein, wobei die überschüssige Flüssigkeit, Luft und dergl., durch das Haarröhrchen austritt. Man trocknet das Gläschen ab, indem man die freie Oeffnung mit dem Finger verschliesst, und trägt es so zur Wage.

Fig. 27 (a. f. S.) stellt ein solches Piknometer in etwas verjüngtem Maassstabe dar.

Statt desselben bedient man sich wohl auch enghalsiger Glasballons, die am Halse einen Diamantstrich haben, oder deren Mündung durch eine aufgeschliffene kleine Glasscheibe luftdicht geschlossen werden kann.

Das Gewicht des Piknometers bestimmt man, wie oben gezeigt, ein- für allemal; doch ist es gut, von Zeit zu Zeit nachzuwägen, um zu erfahren, ob in Folge von Ausbrechen kleiner Splitterchen, von geritzten Stellen u. dgl. dieses Gewicht sich nicht etwa geändert hat.

Fig. 27.

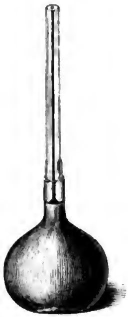


Fig. 28.



Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts muss wegen der allgemeinen Eigenschaft aller Körper, ganz besonders aber der Flüssigkeiten, in der Wärme sich auszudehnen, bei den Wägungen auf die Temperatur der umgebenden Luft Rücksicht genommen, und wo es auf absolute Genauigkeit ankommt, die erforderliche Reduction ausgeführt, immer aber die Temperatur angegeben werden, bei welcher das specifische Gewicht des Wassers = 1 gesetzt worden ist.

In gewissen Fällen ist es für den Arzt von Interesse, das specifische Gewicht des Harns längere Zeit hindurch von Tag zu Tag zu ermitteln. Hier handelt es sich gewöhnlich nicht um absolute Genauigkeit, sondern nur darum, merkliche Zu- oder Abnahme der Dichtigkeit kennen zu lernen. In solchen Fällen können der Bequemlichkeit und des Zeitgewinnes halber die sogenannten Urometer Anwendung finden. Dieselben sind Aräometer, modificirt namentlich in ihren Dimensionen für die Dichtigkeitsbestimmung auch kleinerer Mengen Harns. Man fertigt gegenwärtig Urometer an, die im Schwimmkörper ein kleines Thermometerchen führen, an welchem die Normaltemperatur, für welche der Apparat construirt ist, durch einen rothen Strich bezeichnet ist. Ein derartiges zweckmässiges Urometer versinnlicht Fig. 28.

Die Scalen dieser Urometer, gewöhnlich bis zu einem specifischen Gewichte von 1,040 reichend, beziehen sich auf Wasser = 1 bei + 4° C., d. h. seiner grössten Dichtigkeit. Zeigt also ein beliebiger Harn am Urometer ein specifisches Gewicht von 1,020, so will das sagen, dass er um 0,020 Grm. schwerer ist als ein gleiches Volumen destillirtes Wasser. Solche Urometer können gut und billig von allen soliden Mechanikern bezogen werden. Besonders zu empfehlen sind jene von Niemann in Alfeld (Hannover).

Viel seltener kommt bei zoochemischen Untersuchungen die Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper vor; doch wünscht man sie zuweilen bei Gallen-, Blasensteinen und anderen Concretionen, bei

Knochen und dgl. vorzunehmen. Man führt sie entweder mit der **hydrostatischen Wage**, oder in ähnlicher Weise aus, wie die von Flüssigkeiten.

Die hydrostatische Wage dürfte indessen bei Dichtigkeitsbestimmungen thierischer Körper kaum Anwendung finden, im Uebrigen ist das Verfahren der Dichtigkeitsbestimmung fester Körper mittelst der hydrostatischen Wage in allen Lehrbüchern der Physik genau beschrieben, auf die wir hier verweisen müssen.

Eine bequemere Methode ist folgende:

Man nimmt ein Glasfläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, tarirt es und ermittelt ganz genau so, wie bei der specifischen Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten angegeben wurde, wie viel Wasser dasselbe bei einer bestimmten Temperatur fasst. Man wägt dann den Körper, dessen specifisches Gewicht bestimmt werden soll, und der in kleinen Stückchen oder in Pulver vorliegen muss, auf einer gewöhnlichen Wage in der Luft, giebt ihn hierauf in das Fläschchen, füllt dasselbe mit destillirtem Wasser und bestimmt das Gewicht seines Inhalts. Durch den Körper ist Wasser aus dem Fläschchen verdrängt und zwar gerade so viel, als sein Volumen beträgt, d. h. mit anderen Worten, ein ihm gleiches Volumen Wasser. Das Gewicht des Fläschchens mit Wasser und Körper wird also geringer sein, als das Gewicht des Fläschchens mit Wasser **plus** dem Gewicht des in der Luft gewogenen Körpers. Zieht man daher jenes von diesem ab, so erhält man als Differenz das Gewicht eines der Substanz entsprechenden Volumens Wasser, und die Berechnung ist auf die obige Formel zurückgeführt.

Bezeichnen wir das Gewicht des verdrängten Wassers mit a.

Jenes des Körpers, in der Luft gewogen, mit b.

Das gesuchte specifische Gewicht mit x.

So haben wir:

$$x = \frac{1\,b}{a} = \frac{b}{a}.$$

Wenn der Körper in Wasser löslich ist, muss man eine andere passende Flüssigkeit wählen, deren specifisches Gewicht vorher zu bestimmen ist.

Bei allen Dichtigkeitsbestimmungen fester Körper muss man darauf sehen, dass dem Körper in der Flüssigkeit keine Luftblasen anhängen. Man sucht solche durch Abstreifen mit einem Platindraht oder dergl. zu entfernen, oder man wartet so lange, bis sie sich von selbst abgelöst haben.

Auch bei der specifischen Gewichtsbestimmung fester Körper sind bei genauen Bestimmungen die Correctionen der Temperatur nöthig.

§. 11.

Optische Untersuchungsmethoden.

Für die qualitative zoochemische Analyse ebensowohl, wie für die quantitative sind zwei Apparate von besonderer Wichtigkeit. Für erstere das Spectroskop, für letztere der Circumpolarisationsapparat.

Das Spectroskop dient nicht nur zur Erkennung der in den Aschen der Thiersubstanzen enthaltenen Metalle, sonach zur gewöhnlichen Spectralanalyse, sondern es lassen sich dadurch auch thierische Farbstoffe, namentlich jene des Blutes, ja gewisse, durch fremdartige Gase bedingte Veränderungen des letzteren mit grosser Schärfe und Sicherheit nachweisen; während uns der Circumpolarisationsapparat die genaue quantitative Bestimmung des Zuckers, des Albumins im Harn und anderer thierischen Flüssigkeiten durch eine einfache optische Beobachtung, sonach in kürzester Zeit auszuführen gestattet.

Beide Methoden verlangen daher eine, wenngleich kurze, Beschreibung.

§. 12.

10. Das Spectroskop und seine Anwendung.

Das Spectroskop oder der Spectralapparat dient zunächst bekanntlich zur Beobachtung der Spectra leuchtender Flammen, demnach als äusserst empfindliches Erkennungsmittel vieler Elemente, namentlich gewisser Metalle. Wird das von leuchtenden Flammen ausgestrahlte Licht durch ein stark brechendes Prisma gesendet, so wird es nach den Gesetzen der Dispersion in Licht von verschiedenen Wellenlängen zerlegt. Enthielt die leuchtende Flamme Licht von allen möglichen Wellenlängen, oder mit anderen Worten: war es weisses Licht, so liefert das durch das Prisma gegangene Licht ein continuirliches Spectrum. Enthält dagegen das von der leuchtenden Flamme ausgesendete Licht nur solches von bestimmten Wellenlängen, so giebt es ein unterbrochenes Spectrum, d. h. nur einzelne helle farbige Linien.

Unsere gewöhnlichen Beleuchtungsflammen: die Leuchtgasflamme, die Petroleum-, die Oelflamme, geben ein continuirliches Spectrum; während die nichtleuchtende Gasflamme der Bunsen'schen Lampe, oder die Wasserstoffgasflamme, durch darin verdampfende Metalle leuchtend gemacht, ein discontinuirliches Spectrum, d. h. einzelne helle Linien auf dunklem Grunde liefern. So giebt die Natronflamme eine einzige intensiv gelbe, die Thalliumflamme eine einzige intensiv grüne Linie, die Kaliflamme eine rothe und eine blaue, die Lithionflamme eine intensiv rothe und eine schwach gelbe Linie, die Baryumflamme mehrere grüne, gelbe und orange

Linien. Diese Linien zeigen nicht nur bei gewissen Metallen immer genau dieselbe Farbe, sondern sie haben auch eine unveränderliche Lage, die nach der Lage der Fraunhofer'schen Linien des zum Vergleiche dienenden Sonnenspectrums gemessen und ein- für allemal bestimmt werden kann. Letzterer Umstand ermöglicht es, bei der Spectraluntersuchung von Gemischen verschiedener Metallverbindungen die Metalle mit voller Sicherheit neben einander und gleichzeitig zu erkennen, da die charakteristischen Linien nun in vollster Reinheit neben einander auftreten.

Die wesentlichen Theile des Spectralapparates sind demgemäss folgende:

1. Ein Rohr, dessen eines, der Lichtquelle zugekehrtes Ende durch eine Stanniol- oder Metallplatte verschlossen wird, in welcher ein verticaler Spalt eingeschnitten ist, durch den das Licht in das Rohr eintritt. An dem anderen, gegen das Prisma gekehrten Ende desselben muss sich eine achromatische Linse befinden, durch welche die Lichtstrahlen parallel gemacht werden.

2. Ein sehr stark brechendes Prisma, durch welches der Lichtstrahl gebrochen und in sein Spectrum zerlegt wird.

3. Ein astronomisches Fernrohr von etwa 6maliger Vergrösserung, dessen Objectiv gegen die eine Prismenfläche so geneigt ist, dass das Spectrum, in dieses Fernrohr eintretend, dem Beobachter vergrössert erscheint.

4. Eine Vorrichtung, welche die Ortsbestimmung der Spectrallinien ermöglicht.

Ein in den Laboratorien sehr gebräuchliches Spectroskop, das kleinere Steinheil'sche, versinnlicht Fig. 29.

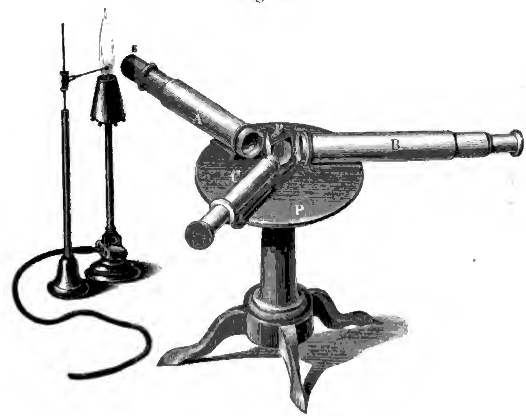
Auf der Mitte der kreisförmigen Platte *P* ist das Prisma *p* befestigt. *B* ist das astronomische Beobachtungsfernrohr, *A* ein Fernrohr, dessen Ocular bei *s* beseitigt und durch eine Platte mit senkrechtem Spalt ersetzt ist. Durch diesen Spalt treten die Strahlen der Flamme, die hinter demselben mittelst einer Bunsen'schen Gaslampe erzeugt wird, und in deren nichtleuchtenden Theil man an der Oese eines Platindrahtes die Substanzen bringt, deren Spectra untersucht werden sollen. Das Rohr *C* trägt eine Millimeterscala auf einer Glasplatte, welche mit Stanniol so weit bedeckt ist, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar bleibt. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Lampe oder Kerze beleuchtet. Die Achsen der Rohre *B* und *C* sind auf die Mitte der einen Prismenfläche gerichtet und gegen diese gleich geneigt, die Achse des Rohres *A* ist nach der Mitte der anderen Prismenfläche gerichtet. In Folge dieser Stellung der Rohre erscheinen die durch Brechung des von *A* kommenden gefärbten Lichtes entstehenden Spectren, sowie das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *C* befindlichen Millimeterscala im Beobachtungsfernrohr an

einem und demselben Orte, so dass die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spectrallinien unmittelbar auf der Scala abgelesen werden können.

Die zu diesen Versuchen dienende Bunsen'sche Gaslampe sammt dem Träger für die in die Flamme zu bringenden Substanzen findet sich ebenfalls in Fig. 29 abgebildet.

Soll das Spectroskop zur Erkennung des Hämoglobins, Hämatins

Fig. 29.



und ähnlicher Farbstoffe und der Veränderungen, welche diese Stoffe unter verschiedenen Bedingungen erfahren, Anwendung finden, so sind es nicht Flammenfärbungen und ihre Spectrallinien, welche hervorzurufen sind; sondern es handelt sich darum, zu constatiren, welche Veränderungen ein continuirliches Spectrum erleidet, welches durch eine Beleuchtungsflamme, am zweckmässigsten die einer Petroleumlampe, geliefert wird, wenn man zwischen diese Flamme und den Spalt des Rohres A eine Lösung der betreffenden Farbstoffe in einem Glasgefässe mit planparallelen Spiegelglaswänden in nicht zu dicker Schicht einschaltet. Lässt man nämlich das von einer solchen Flamme ausgesendete Licht durch derartige Lösungen gehen, so beobachtet man kein continuirliches Spectrum mehr, sondern an einzelnen Stellen desselben dunkle Streifen (Absorptionsstreifen, Spectralbänder), welche durch die Lichtabsorption hervorgerufen werden, die in der Lösung der zu prüfenden Stoffe erfolgt. Diese Lichtabsorption ist in den verschiedenen Theilen des Spectrums eine verschieden starke, und die dadurch bedingten dunklen Streifen sind durch ihre Zahl, Breite, Begränzung und durch ihre unveränderliche Lage für die betreffenden Stoffe charakteristisch.

Eine sehr zweckmässige von Hoppe-Seyler angegebene Form des Gefässes für die zu prüfenden Lösungen versinnlicht Fig. 30.

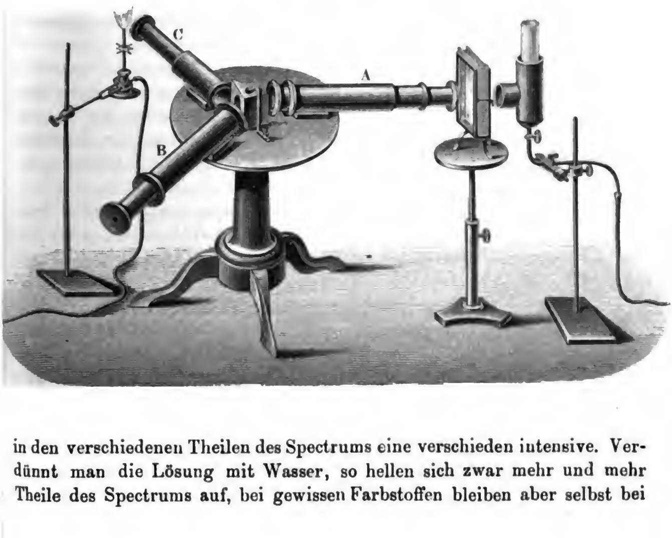
Fig. 30.



Die Spiegelglaswände des Glaskästchens (Hämatinometers) sind planparallel, und ihr Abstand beträgt zweckmässig 1 Centimeter. Beim Gebrauche füllt man dieses Kästchen mit einer möglichst concentrirten Lösung des Farbstoffes und stellt es dicht vor den Spalt des Rohres *A* (Fig. 31) so auf, dass die Strahlen der hinter dem Hämatinometer befindlichen Lichtquelle, am besten einer Petroleumlampe, senkrecht durch die Flüssigkeitsschicht hindurchgehen müssen, bevor sie in den Spalt und das Spectroskop eintreten. Das die Millimeterscala tragende Rohr *C* wird auch hier mittelst einer Lampe beleuchtet, um die Scala im Spectroskop sichtbar zu machen. Die Anordnung der ganzen Vorrichtung versinnlicht Fig. 31.

Ist die Farbstofflösung concentrirt, so erscheint ein grosser Theil des Spectrums verdunkelt, aber auch in diesem Falle ist die Lichtabsorption

Fig. 31.



in den verschiedenen Theilen des Spectrums eine verschieden intensive. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so hellen sich zwar mehr und mehr Theile des Spectrums auf, bei gewissen Farbstoffen bleiben aber selbst bei

sehr beträchtlicher Verdünnung die charakteristischen Spectralbänder oder Absorptionsstreifen übrig, deren Lage und Breite durch die Scala und durch Vergleich mit den Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums leicht genau bestimmt werden können. Durch gewisse chemische Agentien erleiden diese Absorptionsstreifen zuweilen ebenfalls sehr charakteristische Veränderungen.

Auf die Anwendung des Spectroskops in den einzelnen Fällen werden wir im speciellen Theile eingehen.

§. 13.

11. Der Circumpolarisationsapparat und seine Anwendung.

Die Theorie der Circumpolarisation, ausschliesslich dem Gebiete der Physik, beziehungsweise der Optik angehörend, müssen wir als bekannt voraussetzen, oder wenigstens bezüglich derselben auf die Lehrbücher der Physik verweisen. Es genügt hier, daran zu erinnern, dass gewisse organische Stoffe in Lösung die Fähigkeit besitzen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, und zwar entweder nach rechts, oder nach links. Im ersteren Falle nennt man sie dextrogyr, im letzteren lävogyr, während diejenigen Substanzen, welche keine Einwirkung auf das polarisirte Licht ausüben, als optisch-inactive bezeichnet werden. Circumpolarisirend wirken besonders organische Stoffe von hohem Moleculargewicht (wie z. B. ätherische Oele, Albuminate, Albuminoide, Zucker-, Gummiarten etc.) und zwar erscheint das specifische Drehungsvermögen derselben, unter gleichen Versuchsbedingungen, als invariable Grösse, demnach als eine zur Charakteristik dieser Stoffe dienende Fundamentaleigenschaft. Endlich wurde constatirt, dass das Circumpolarisationsvermögen einer Lösung optisch-activer Substanzen dem Gehalte derselben an letzteren gerade proportional ist, so dass wir in der Bestimmung des Drehungsvermögens derartiger Lösungen ein sehr bequemes Mittel besitzen, den Gehalt derselben an dem drehenden Stoffe zu ermitteln.

Von den zur Bestimmung der Circumpolarisation dienenden Apparaten erwähnen wir den Apparat von Mitscherlich und jenen von Ventzke-Soleil. Der einfachere und billigere, aber etwas weniger genaue Mitscherlich'sche Apparat ist in Fig. 32 abgebildet.

Auf einem Holzstativ sind bei *a* und bei *b* zwei Nicols angebracht, von welchen der bei *b* sich in einer Metallhülse befindet und fest eingestellt werden kann. Vor ihm ist in derselben Hülse noch eine aus links- und rechts-drehendem Quarze combinirte Doppelplatte (double plaque). Der Nicol bei *a* (Ocularnicol) befindet sich im Centrum einer Kreistheilung *c* und ist mittelst der Handhabe *d* drehbar. Der zweckmässig mit einem Nonius versehene Zeiger *e* bewegt sich mit dem Nicol und dient zur genauen Bestimmung des Drehungswinkels, d. h. der Ablenkung der Polarisationsebene.

Soll der Apparat Anwendung finden, so wird die Achse des Instrumentes nach der weissen Flamme einer dicht hinter *b* aufgestellten Petroleumlampe gerichtet, welche, um alles fremde Licht abzuhalten, mit einem ge-

Fig. 32.



schwärzten Cylinder umgeben ist, der nur durch einen seitlichen Rohransatz das Licht der Flamme in den Polarisationsapparat sendet.

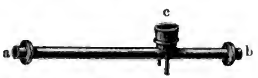
Man stellt nun den Ocularnicol so ein, dass der Zeiger genau auf 0^0 steht und sieht nach der Flamme. Zeigen die beiden Hälften des Gesichtsfeldes die gleiche Uebergangsfarbe (röthlich violett), so sind die Nicols richtig gestellt. Ist aber die Färbung der beiden Hälften ungleich, so dreht man den Nicol bei *b* so lange hin und her, bis die Gleichfärbung erreicht ist, und stellt ihn dann mittelst eines Schräubchens bei *f* fest ein.

Die zu prüfenden Lösungen werden in Röhren eingefüllt, deren offene Enden durch Metallfassungen mit Spiegelglasplättchen geschlossen werden. Die Röhren selbst sind von Glas oder auch wohl von Messing, mit Firnissüberzug an der Innenwand. Das Einfüllen geschieht, indem man das eine Glasplättchen abschraubt, die Flüssigkeit durch das nun offene Ende bis zum Ueberlaufen eingiesst und das Glasplättchen wieder einschraubt, wobei es aber minder Geübten leicht begegnet, dass Luftblasen in der Röhre zurückbleiben. Bequemer ist eine Röhre von der in Fig. 33 abgebildeten Gestalt.

Die beiden Enden der Röhre *a b* sind hier ebenfalls durch Spiegelglasplättchen, welche aufgeschraubt werden, geschlossen, das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht aber bei horizontaler Lage der Röhre durch die Eingussröhre bei *c*. Die Glasplättchen werden bei derartigen Röhren nur

nach dem Versuche abgeschraubt, um sie zu reinigen. Sind die Röhren von Glas, so müssen sie zur Abhaltung fremden Lichtes mit Hülsen von Holz oder Messing umgeben sein. Den Apparaten sind meist Röhren von $^1/_2$, 1 und 2 Decimeter Länge beigegeben.

Fig. 33.



Soll die Prüfung vorgenommen werden, so schaltet man die gefüllte Röhre zwischen die beiden Nicols ein und sieht wieder nach der Flamme. Zeigt sich auch jetzt noch auf beiden Hälften gleichmässig die Uebergangsfarbe, so ist der gelöste Körper optisch-inactiv; ist dagegen die Lösung eine circumpolarisirende, so zeigen nun beide Hälften des Gesichtsfeldes ungleiche Färbung. Man sucht in diesem Falle durch vorsichtiges Drehen des Ocularnicols die Uebergangsfarbe wieder herzustellen; gelingt dies durch Drehen desselben nach rechts, so ist die Substanz eine rechtsdrehende; muss man dagegen nach links drehen, so ist sie linksdrehend. In beiden Fällen liest man, wenn man die Uebergangsfarbe erreicht hat, am Kreisbogen mittelst des Zeigers den Drehungswinkel ab. Er wird ausgedrückt durch die Angabe der Grade. Zur sicheren Einstellung auf die Uebergangsfarbe ist es zweckmässig, dieselbe zuerst ein klein wenig zu überschreiten und dann durch vorsichtiges Rückwärtsdrehen wieder einzustellen.

Bezüglich des genaueren, aber viel complicirteren Ventzke-Soleil'schen Saccharimeters muss auf die Lehrbücher der Physik und auf die dem Instrumente beigegebenen Gebrauchsanweisungen verwiesen werden. Im Principe ist der Apparat derselbe, wie der Mitscherlich'sche, nur noch vervollständigt durch den Compensator, an welchem auch die Theilung angebracht ist. Ein Apparat der zweiten Art kommt auf 70 bis 80 Thaler zu stehen, während ein Mitscherlich'sches Instrument der oben beschriebenen Art für 28 bis 30 Thaler zu erstehen ist.

Bei beiderlei Apparaten ist es aber unbedingtes Erforderniss, dass die Lösungen klar, völlig durchsichtig und möglichst ungefärbt sind. Gesättigt gelbe Färbung derselben beeinträchtigt schon die Genauigkeit der Bestimmung. Stärker gefärbte Flüssigkeiten müssen vor ihrer Prüfung entfärbt werden.

Wir werden hierauf, sowie auf die besonderen Anwendungen des Apparates im speciellen Theile zurückkommen. Hier ist es aber am Platze, das Princip der Bestimmung der „specifischen Drehung" zu besprechen, da dieselbe ein unter Umständen werthvolles Hülfsmittel der zoochemischen Analyse werden kann.

Man ist übereingekommen, specifische Drehung die Drehung zu nennen, welche 1 Gramm Substanz in 1 Kubikcentimeter Flüssigkeit gelöst, bei 1 Decimeter Länge der Röhre für gelbes Licht bewirken würde. Um die specifische Drehung zu bestimmen, ist es natürlich unabweisbares Erforderniss, dass nur der eine zu bestimmende circumpolarisirende Körper in der Lösung enthalten ist.

Bei der Ausführung löst man zunächst eine genau gewogene Menge der Substanz zu einem bestimmten, durch C.C. ausdrückbaren Volumen Flüssigkeit, und zwar zu einer concentrirten Lösung, füllt dieselbe in die Beobachtungsröhre von bestimmter Länge und bestimmt das Drehungsvermögen durch den Versuch, mit Berücksichtigung der Temperatur. Nennen wir p das Gewicht der circumpolarisirenden Substanz in 1 C.C. Flüssigkeit, a die beobachtete Drehung, l die Länge der Beobachtungsröhre, endlich S die specifische Drehung für gelbes Licht, so ist

$$S = \frac{a}{p\,l}.$$

Zweiter Abschnitt.

Von den bei zoochemischen Untersuchungen in Anwendung kommenden Reagentien.

§. 14.

Die bei zoochemischen Untersuchungen in Gebrauch kommenden Reagentien sind im Wesentlichen dieselben, welche bei anorganischen Analysen nöthig sind, eben alle jene, die in einem wohleingerichteten Laboratorium nicht fehlen dürfen. Da Bereitung, Eigenschaften und Gebrauch dieser Reagentien, von der anorganischen Analyse her, bei Chemikern als bekannt vorausgesetzt werden müssen, dieses Capitel auch in: Fresenius: *Qualitative Analyse* etc. in Bezug auf Bereitung und Eigenschaften der Reagentien ausführlich abgehandelt ist, so sollen in dem vorliegenden Abschnitte nur der Gebrauch, d. h. die Fälle, wo die einzelnen Reagentien für die zoochemische Analyse besonders Anwendung finden, erörtert werden. Ausserdem ist bei den wichtigsten derselben angegeben, wie sie auf ihre Reinheit geprüft werden.

Zu diesem Zwecke theilen wir die Reagentien ein in: a. Indifferente Stoffe, b. Säuren, c. Basen, d. Salze.

a. Indifferente Stoffe.

1. Wasser.

Das Wasser, dessen man sich zu chemischen Untersuchungen überhaupt bedient, ist bekanntlich destillirtes. Im Nothfall kann es durch

Regenwasser ersetzt werden. Nie darf man aber, wo es sich um qualitative oder quantitative Ermittelung bestimmter Stoffe handelt, Brunnenwasser in Anwendung ziehen.

Das Wasser wird in der zoochemischen Analyse vorzugsweise als Lösungsmittel benutzt, und zwar sind gewisse Stoffe in kaltem und heissem Wasser löslich, wie Harnstoff, Traubenzucker, Milchsäure, Taurin u. a. m., andere dagegen nur in kaltem, wie die lösliche Modification des Albumins, wieder andere nur in heissem, wie harnsaure Salze, die Leimarten.

In seltenen Fällen kann aber das Wasser auch als Fällungsmittel Anwendung finden, so für die in Alkohol löslichen Fette und Fettsäuren, die harzartigen Säuren der Galle u. s. w.

Prüfung. Farblos, geschmack- und geruchlos. Verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand. Darf sich mit Schwefelammonium nicht dunkel färben und durch oxalsaures Ammoniak, Chlorbaryum und salpetersaures Silber nicht getrübt werden.

2. Alkohol.

Man gebraucht bei zoochemischen Untersuchungen:

1. Absoluten Alkohol, von 0,792 specif. Gewicht, und

2. Wasserhaltigen, aber starken Alkohol von 0,83 specif. Gewicht, den sogenannten Spiritus vini rectificatissimus der Apotheken; derselbe kann nach Bedarf mit Wasser beliebig verdünnt werden.

Der Alkohol dient in der zoochemischen Analyse als Lösungsmittel: für Harnstoff, Gallenfarbstoff, die Gallensäuren, Traubenzucker, bei sehr grosser Verdünnung auch für Milchzucker, Allantoin, Milchsäure und andere Stoffe mehr; in kochendem Alkohol lösen sich, und fallen beim Erkalten ganz oder zum Theil wieder heraus: die meisten Fettsäuren, Cholesterin u. a. m.

Als Fällungsmittel dient er für die löslichen Modificationen der eiweissartigen Körper, Schleim u. a. m.

Prüfung. Muss sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen, darf, zwischen den Händen gerieben, keinen Fuselgeruch hinterlassen und weder die Farbe des Lackmus- noch die des Curcumapapiers verändern. Angezündet, muss er mit schwach bläulicher Flamme verbrennen. Absoluter Alkohol darf entwässerten Kupfervitriol nicht bläulich oder wohl gar blau färben.

3. Aether.

Für die meisten Fälle ist der officinelle Aether ausreichend. Er dient namentlich als Lösungsmittel für die Fette, gefällt werden dadurch gewisse Gallenstoffe. Er muss neutral reagiren und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Uhrglase rasch und vollständig verflüchtigen.

4. und 5. Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Sie dienen namentlich als Lösungsmittel für gewisse Gallenpigmente. Reines Chloroform hat ein specifisches Gewicht von 1,48, es ist wasserhell, von neutraler Reaction und vollständig flüchtig. Salpetersaures Silber darf Chloroform nicht trüben.

Reiner Schwefelkohlenstoff ist farblos, wasserhell, leicht und vollständig flüchtig und darf kohlensaures Blei nicht schwärzen.

b. Säuren und Salzbilder.

6. Salzsäure.

Es genügt eine concentrirte Säure von 1,12 specif. Gewicht, welche zu einzelnen Zwecken mit Wasser beliebig verdünnt werden kann.

Man benutzt sie als Lösungsmittel für die unlöslichen Modificationen der eiweissartigen Körper, für die Aschenbestandtheile organischer Körper etc., und als Fällungsmittel für Hippursäure, Harnsäure, fettsaure Salze (Seifen), welche dadurch zersetzt werden, für die löslichen Modificationen der eiweissartigen Körper, als Erkennungsmittel des Ammoniaks u. s. w.

Prüfung. Sie sei farblos und beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig. Sie darf Jodkaliumkleister nicht bläuen (freies Chlor), Jodstärke nicht entbläuen (schweflige Säure), Chlorbaryum darf sie nicht trüben (Schwefelsäure), ebenso darf sie durch Schwefelwasserstoff nicht gelb (Arsen) und durch Schwefelammonium nach vorgängiger Neutralisation nicht dunkel gefärbt oder gefällt werden (Eisen).

7. Salpetersäure.

Man muss sowohl concentrirte wie verdünnte reine Salpetersäure in Bereitschaft haben.

Sie dient zur Darstellung des Harnstoffs, zur Nachweisung des Gallenfarbstoffs, zur Erkennung der Harnsäure, zum Einäschern und als Fällungsmittel für lösliches Eiweiss, Caseïn, Harnsäure etc.

Prüfung. Reine Salpetersäure ist farblos, hinterlässt, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand und wird, mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt, weder durch salpetersaures Silber, noch durch Chlorbaryum getrübt.

8. Schwefelsäure.

Man bedient sich der verdünnten und der concentrirten reinen Schwefelsäure.

Sie wird gebraucht zur Zerlegung der Salze der flüchtigen Säuren, zur Erkennung des Zuckers und der Galle, zur Fällung verschiedener

Stoffe u. s. w. Durch Schwefelsäure werden nahezu dieselben Stoffe gefällt, die durch Salpeter- und Salzsäure gefällt werden.

Prüfung. Reine Schwefelsäure ist farblos, verflüchtigt sich, in einem Platingefässe erhitzt, ohne Rückstand, mischt sich mit Wasser und Weingeist ohne Trübung, und bläut Jodkaliumkleister nicht (Untersalpetersäure). Einen etwaigen Arsengehalt erkennt man durch den Marsh'schen Apparat, einen (sehr häufigen) Bleigehalt sehr leicht an der Trübung, welche entsteht, wenn man sie mit Wasser vermischt oder wenn man auf die in einem Proberöhrchen befindliche Säure etwas Salzsäure giesst.

9. Essigsäure.

Sie ist eine der bei zoochemischen Analysen am häufigsten in Anwendung kommenden Säuren. Für die meisten Fälle bedarf man eine mässig verdünnte Essigsäure.

Sie dient zur Auflösung der geronnenen eiweissartigen Körper, zur Fällung des Caseïns, des Schleims und der Harnsäure, zur Beförderung der Coagulation des Eiweisses u. s. w.

Prüfung. Darf beim Abdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Silber- und Barytlösung dürfen die verdünnte Säure nicht trüben oder färben. Indigo darf beim Erhitzen mit der Säure nicht entfärbt werden (Verfälschung durch Salpetersäure).

10. Oxalsäure.

Ist in wässeriger Lösung und krystallisirt vorräthig zu halten. In Lösung dient sie zur Erkennung der Kalksalze und zur Darstellung des Harnstoffs; einer Lösung von Oxalsäure in starkem Alkohol bedarf man zur Isolirung der Milchsäure im Harn, endlich bedarf man noch titrirte Oxalsäurelösungen.

11. Weinsäure.

Ist krystallisirt vorräthig zu halten, da sie sich in wässeriger Lösung unter Schimmelbildung sehr bald zersetzt.

Die Weinsäure wird in der zoochemischen Analyse fast nur zur Erkennung der Kalisalze angewendet.

12. Gerbsäure.

Man benutzt Infusum Gallarum, oder je nach Umständen Gallustinctur zur Erkennung des Leims und der Eisenoxydsalze.

Die drei letztgenannten Säuren kommen hinreichend rein im Handel vor.

13. Jodlösung und Jodtinctur.

Beide dienen als Erkennungsmittel des Amylums und des Dextrins. Ersteres wird dadurch blau, letzteres rosa gefärbt.

c. Basen.

14. Kali.

Man muss Kalilauge (von 1,30 spec. Gew.) und Aetzkali in Stücken in Bereitschaft haben.

Das Kali dient zur Auflösung der geronnenen, eiweissartigen Körper, der Harn- und Hippursäure etc., zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure, zum Verseifen der Fette, zur Entdeckung des Ammoniaks, zur Darstellung zahlreicher thierischer Zersetzungsproducte, zur Ermittelung des Traubenzuckers.

Die Kalilauge kann in den meisten Fällen durch Natronlauge substituirt werden. Zur Bestimmung der Kohlensäure muss aber concentrirte Kalilauge verwendet werden.

Eine Lauge, welche farblos, klar, möglichst frei von Kohlensäure ist und durch Schwefelammonium nicht geschwärzt wird, ist für die Anwendung in der zoochemischen Analyse rein genug. Sie wird am besten in Flaschen mit übergreifendem Stöpsel, nach Art der Weingeistlampen, aufbewahrt. In Ermangelung solcher Flaschen bestreicht man den gut eingeriebenen Glasstöpsel der Flasche vor dem Eindrehen in den ausgewischten Hals mit etwas Paraffin. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so kittet sich der Stöpsel bald so fest ein, dass er nicht mehr herausgeht.

15. Ammoniak.

Als Lösungsmittel, zum Neutralisiren saurer Flüssigkeiten, zur Erkennung der Harnsäure, zur Fällung phosphorsaurer Erden etc. angewandt. Findet sich als Ammoniakliquor (Salmiakgeist) hinlänglich rein und stark im Handel.

16. Aetzkalk.

Zur Bestimmung der Kohlensäure, zur Entdeckung des Ammoniaks und Stickstoffs, zur Darstellung der Harnsäure, des Guanins, der Hippursäure etc., theils als Pulver gelöscht, theils als Aqua Calcis, oder als Kalkmilch in Anwendung.

17. Aetzbaryt.

In Lösung dient er zur Bestimmung der Kohlensäure und zur Darstellung einiger Zersetzungsproducte der Galle, sowie zur Ausfällung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Harnsäure aus dem Harn.

Findet sich hinreichend rein im Handel.

d. Salze.

Von den in der zoochemischen Analyse in Anwendung kommenden Salzen, die hinreichend rein im Handel zu haben und in mässig verdünnter wässeriger Lösung aufzubewahren sind, erwähnen wir:

18. Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron.

19. Schwefelsaures Natron.

20. Phosphorsaures Natron.

21. Chlornatrium.

Man hat eine kalt gesättigte und eine verdünnte Lösung von bestimmtem Gehalte zu gewissen volumetrischen Analysen nöthig.

22. Molybdänsaures Ammoniak.

(Empfindliches Reagens auf Phosphorsäure).

23. Kohlensaures Ammoniak.

24. Oxalsaures Ammoniak.

25. Schwefelsaure Magnesia.

26. Chlorbaryum.

27. Salpetersaurer Baryt.

Eine kalt gesättigte Lösung findet bei gewissen volumetrischen Analysen Anwendung; eine titrirte Lösung dieses Salzes, sowie auch eine solche von Chlorbaryum, dient zur Bestimmung der Schwefelsäure im Harn.

28. Alaun.

29. Eisenchlorid.

Man halte eine nicht zu concentrirte wässerige Lösung von sublimirtem, säurefreiem Eisenchlorid vorräthig.

30. Eisenvitriol.

31. Ferrocyankalium.

32. Ferridcyankalium.

33. Rhodankalium.

34. Salpetersaures Silberoxyd.

Eine titrirte Lösung desselben ist zur Bestimmung der Chlormetalle im Harn vorräthig zu halten.

35. Salpetersaures Quecksilberoxydul.

36. Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Eine titrirte Auflösung desselben dient zur quantitativen Bestimmung des Kochsalzes und des Harnstoffs im Harn.

37. Quecksilberchlorid.

38. Chlorzink.

In sehr concentrirter Lösung vorräthig zu halten. Dient zur Ausfällung und Gewichtsbestimmung des Kreatinins.

39. Kupfervitriol.

Hauptsächlich als Erkennungsmittel des Harnzuckers angewendet; eine titrirte Lösung dient zur quantitativen Bestimmung desselben.

40. Neutrales essigsaures Bleioxyd.

41. Bleiessig.

(Basisch essigsaures Bleioxyd.)

42. Platinchlorid.

In nicht zu verdünnter Lösung vorräthig zu halten. Die Lösung muss stark rothgelb gefärbt sein und darf keine überschüssige freie Säure enthalten.

In fester Form sind vorräthig zu halten:

43. Nitroprussidnatrium.

(Höchst empfindliches Reagens auf Schwefel.)

44. Kohlensaurer Kalk und
45. Kohlensaurer Baryt.

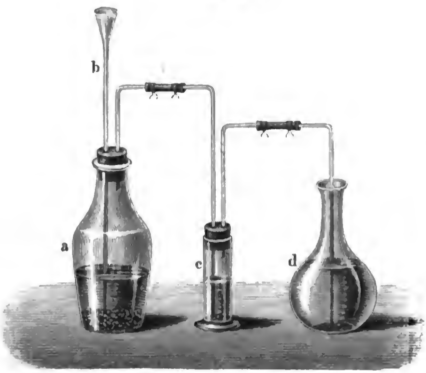
e. Sonstige Reagentien.

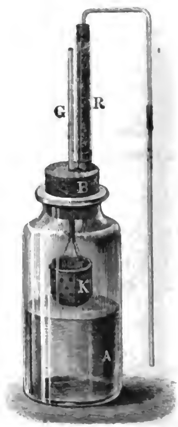
46. Schwefelwasserstoff.

Dieses Reagens ist als Schwefelwasserstoffwasser vorräthig zu führen. Um es längere Zeit brauchbar zu erhalten, stellt man die damit ganz ge-

Fig. 35.

Fig. 34.





füllten, nicht zu geräumigen Flaschen, völlig luftdicht verkorkt, mit dem Stöpsel nach abwärts (verkehrt) in einen Untersatz mit Wasser, um den Zutritt der Luft durch den Kork völlig zu verhindern.

Den einfachsten Apparat zur Entwickelung des Gases versinnlicht Fig. 34 (a. v. S.).

a ist die Flasche, in welcher aus Schwefeleisen, Wasser und durch das Trichterrohr *b* eingegossene concentrirte Schwefelsäure das Gas entwickelt wird, welches in *c* gewaschen und in *d* absorbirt wird.

Um jeden Augenblick einen, in seiner Stärke zu regulirenden Schwefelwasserstoffgasstrom zur Disposition zu haben, hat man zahlreiche Apparate construirt, von welchen der in Fig. 35 (a. v. S.) abgebildete der einfachste ist.

Die 2 bis 3 Liter fassende Flasche *A* enthält mässig verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure. Der zweifach durchbohrte Kautschukpfropfen *B* trägt den verschiebbaren starken Glasstab *G*, der in das Innere der Flasche mündet. An seinem unteren Ende zu einer Oese umgebogen, trägt er den durchlöcherten Korb *K*, aus Porzellan oder aus Hartkautschuk gefertigt. Durch die zweite Bohrung des Korkes geht die mit Baumwolle gefüllte Glasröhre *R*, an welche die Gasleitungsröhre mittelst eines durchbohrten Korks angefügt ist. Beim Gebrauche kleidet man den Korb *K* mit grober Leinwand aus und füllt ihn mit Stücken von Schwefeleisen. Schiebt man nun den Glasstab *G* so weit in die Flasche ein, dass das Schwefeleisen von der Säure benetzt wird, so beginnt sofort die Entwickelung des Gases, welches, in *R* getrocknet, entweicht. Zieht man den Glasstab wieder so weit heraus, dass das Schwefeleisen aus dem Bereich der Säure gelangt, so hört die Gasentwickelung wieder auf.

47. Schwefelammonium.

Dasselbe bereitet man sich einfach durch Sättigen von Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoffgas und nachfolgendem Zusatz von soviel Ammoniakliquor, dass auf 3 Theile mit Schwefelwasserstoff gesättigten Ammoniakliquors, noch 2 Theile nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten kommen. Ist in gut verschlossenen kleinen Fläschchen aufzubewahren, da es sich an der Luft unter Abscheidung von Schwefel bald zersetzt.

Von weiteren Reagentien sind noch vorräthig zu halten, wenn sie gleich seltenere Anwendung finden:

Indigolösung, einfach und doppelt chromsaures Kali, Zinnchlorür und Chlorwasser. Im festen Zustande: Stärke, Pyrogallussäure, Chlorcalcium und Schwefeleisen.

f. Besondere Reagentien.

1. Millon's Reagens.

Dasselbe dient zum Nachweise der Albuminate und wird in nachstehender Weise bereitet:

Man löst 1 Theil Quecksilber in 2 Theilen Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht und 120° C. Siedepunkt, zunächst in der Kälte, dann unter Erwärmen. Nach vollständiger Lösung des Quecksilbers fügt man zu 1 Vol. der Lösung 2 Vol. Wasser, lässt einige Stunden stehen und giesst die Flüssigkeit vom inzwischen gebildeten Absatze ab.

Es ist in kleinen, mit Glasstöpseln versehenen Fläschchen aufzubewahren.

2. Nessler's Reagens.

Dasselbe ist zum Nachweise minimaler Spuren von Ammoniak bestimmt.

Man bereitet es, indem man 2 Grm. Jodkalium in 5 Cubikcentimetern destillirten Wassers löst und unter Erwärmen so lange Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil des letzteren ungelöst bleibt. Man verdünnt nach dem Erkalten mit 20 C. C. Wasser, lässt einige Stunden stehen, filtrirt hierauf und fügt zu 20 C.C. des Filtrats 30 C.C. möglichst kohlensäurefreie concentrirte Kalilauge (am besten durch Auflösen geschmolzenen Aetzkalis in wenig Wasser bereitet). Sollte sich hierbei die Flüssigkeit trüben, so muss sie nochmals und zwar in einer vollständig ammoniakfreien Atmosphäre filtrirt werden.

Ueber die Anwendung und die Theorie dieses Reagens vergleiche im speciellen Theile.

3. Hämatoxylintinctur.

Auch diese dient zum Nachweise der geringsten Ammoniakspuren.

Sie wird am zweckmässigsten dargestellt, indem man gutes Blauholz von rein gelber (nicht rother) Farbe zerkleinert und in einer wohl verschliessbaren Flasche mit 90 Proc. Alkohol 24 Stunden lang digerirt, die Flüssigkeit abermals mit einer gleichen Menge Blauholz in einer zweiten Flasche zusammenstellt und hierauf in einer ammoniakfreien Atmosphäre bei bedecktem Trichter möglichst rasch filtrirt. Die so erhaltene Tinctur ist röthlich gelb und in luftdicht verschliessbaren Flaschen, vor ammoniakhaltiger Luft gut geschützt, aufzubewahren.

Mit dieser Tinctur getränkte und in ammoniakfreier Luft getrocknete Streifen schwedischen Filtrirpapiers sind das empfindlichste Reagens auf Ammoniak, durch welches sie roth gefärbt werden.

4. Alkalische Wismuthoxydlösung.

Dieselbe dient zum Nachweise des Zuckers im Harn u. s. w. und wird zweckmässig in nachstehender Weise bereitet:

Man übergiesst 5 Grm. officinelles basisch-salpetersaures Wismuthoxyd und 5 Grm. Weinsäure (gepulvert) in einem Kölbchen mit 30 Cubikcentimetern destillirten Wassers und fügt unter Umschütteln so lange vorsichtig eine mässig concentrirte Natronlauge hinzu, bis sich alles zur klaren Flüssigkeit gelöst hat.

Die erhaltene Lösung muss in einem Fläschchen aufbewahrt werden, welches mit einem Kautschukpfropfen verschlossen ist, in dessen Bohrung ein Glasröhrchen mit Aetzkalkstücken (zur Absorption der Kohlensäure) luftdicht befestigt wurde. Von Zeit zu Zeit ist das Reagens zu erneuern.

Zu den Reagentien im weitesten Sinne zählen endlich noch die Reagenspapiere, von denen blaues und rothes Lackmuspapier, sowie gelbes Curcumapapier vorräthig zu halten sind. Bezüglich ihrer Bereitung vergleiche Fresenius: Qualitative chemische Analyse (13. Aufl. S. 89).

Dritter Abschnitt.

Von den bei zoochemischen Untersuchungen in Gebrauch kommenden Geräthschaften.

§. 15.

Wenn man zu einigermaassen vollständigen zoochemischen Untersuchungen gut ausgerüstet sein will, so hat man folgende Geräthschaften nöthig:

1. Eine Anzahl Proberöhren, von etwa 12 bis 14 Centimeter Länge in einem passenden Stativ von Holz oder Blech. Sie dienen zum Reagiren, wenn dabei zugleich Erwärmung nöthig wird. Sie müssen von weissem Glase, dünnwandig und gut abgekühlt sein, da sie sonst sehr leicht springen.

Eine zweckmässige Form des Gestells erläutert Fig. 36.

Die Holzzapfen der oberen Abtheilung dienen dazu, die leeren Proberöhren zu tragen. Sie können auf diese Weise, wenn ausgespült, gut abtropfen.

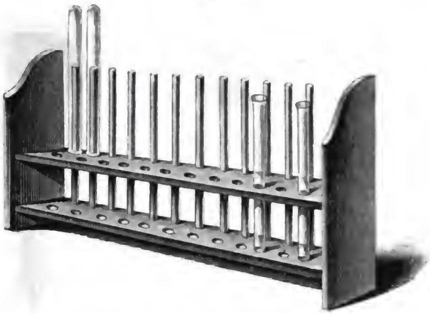
2. Einen bis zwei Einsätze Bechergläser. Sie müssen von weissem Glase, dünn und gleichwandig gefertigt sein, um Erwärmung zu vertragen.

3. Sogenannte Setzkolben, d. h. Glaskolben von verschiedener Grösse und mit flachem Boden. Sie müssen, da sie zum Erhitzen von Flüssigkeiten dienen, sehr dünnwandig und gut abgekühlt sein; auch ist es sehr zweckmässig, wenn sie an ihrer Mündung mit einem Bande, d. h. mit einer Fassung versehen sind, wodurch sie mehr Festigkeit erlangen, und das luftdichte Einpassen von Korken erleichtert wird.

4. Mehrere **Retorten** und **Vorlagen** von verschiedener Grösse, zum Theil tubulirt, zu Destillationen.

5. **Glastrichter** von verschiedener Grösse. Bei ihrem Ankaufe

Fig. 36.



sind nur solche auszuwählen, deren Wände in einem Winkel von 60° geneigt sind und unter diesem Winkel in den Schnabel übergehen.

6. **Glasstäbe** und **Glasröhren** von verschiedener Grösse. Erstere werden an den Enden vor der Lampe rund geschmolzen.

7. Einige **Wulf'sche Flaschen** mit zwei Tubulaturen, zur Entwickelung von Gasen sehr geeignet.

8. **Spritzflaschen** zum Auswaschen von Niederschlägen mit Wasser, Alkohol und Aether, aus einem dünnwandigen Kolben gefertigt, um sie erhitzen zu können.

9. Mehrere **Uhrgläser** von verschiedener Grösse.

10. Eine bis zwei **Glaspipetten** zum Abheben von Flüssigkeiten. Die Art ihrer Anwendung ist als bekannt vorauszusetzen. Sehr bequem sind mit Kautschukbeutel versehene, Fig. 37 (a. f. S.), oder mit Kautschuk an ihrem oberen Ende überbundene, Fig. 38 (a. f. S.).

11. **Abdampfschalen** aus ächtem Porzellan von verschiedener Grösse, und mit oder ohne Stiel. Je flacher dieselben sind, desto besser eignen sie sich zum Abdampfen.

12. Mehrere **Porzellan-Glühschälchen**; sie müssen von ächtem Porzellan verfertigt, sehr dünn und durchsichtig sein, und werden am besten aus den Fabriken von Sèvres und von Berlin bezogen. Sie dienen vorzugsweise zum Einäschern und werden bei zoochemischen Untersuchungen gern statt des Platintiegels in Anwendung gezogen.

13. Zwei bis drei **Reibschalen von Porzellan** mit Pistill, zum Pulvern, Zerreiben etc., eine mit unglasirtem Boden. Gut ist es, wenn man auch einen kleinen **Achatmörser** zur Disposition hat.

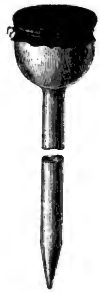
14. Einen **Platintiegel**; ein 10 bis 12 C.C. Flüssigkeit fassender ist für die meisten Zwecke hinreichend gross.

15. Ein Stück Platinblech; es dient, um geringe Mengen von Flüssigkeiten zu verdampfen und zu sehen, ob sie einen Rückstand hinterlassen; um organische Substanzen zu verkohlen etc.

Fig. 37.



Fig. 38.



16. Einen Platindraht zu Löthrohrversuchen.

17. Eine Pincette, am besten zum Sperren und mit Platinspitzen, und eine kleine Tiegelzange.

18. Ein einfaches Wasserbad. Es dient bekanntlich zum Abdampfen von Substanzen, die sich bei höherer Temperatur zersetzen.

19. Ein Luftbad. Die für zoochemische Analysen bei Weitem passendste Form ist die Fig. 4 abgebildete.

20. Einen Schwefelsäure- und einen Chlorcalciumapparat. Beide sind in Fig. 13 und 14 abgebildet. Ihr Gebrauch findet sich im Verlauf des Werkes noch näher erörtert.

21. Eine Berzelius'sche Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge. Sie dient zum Glühen, Einäschern, auch wohl zum Kochen von Flüssigkeiten.

22. Eine einfache Weingeistlampe von Glas, am besten mit eingeriebener metallener Dochthülse und übergreifendem Glasdeckel.

Steht Gaseinrichtung zu Gebote, so ersetzt die Gaslampe die Weingeistlampe und die Kohlen als Heizquelle vollständig. Eine einfache und eine dreifache Bunsen'sche Gaslampe und ein Gasöfchen reichen dann für alle Fälle vollkommen aus. Einrichtung und Anwendung dieser beinahe täglich sich vervollkommnenden und aus allen chemischen Utensilienhandlungen zu beziehenden Apparate lernt man am besten durch den Gebrauch derselben.

23. Ein Löthrohr.

24. Zwei Thermometer, eines bis auf 300° C. reichend, zum Ein-

klemmen ins Luftbad bestimmt, ein zweites bis auf etwa + 150° C. über 0° und bis — 40° unter 0° reichend. Sehr zweckmässig ist es, wenn dieselben eine doppelte Scala nach R°. und C°. tragen. Die Umwandlung der Grade ist aber sehr leicht. Die Umwandlung der Réaumur'schen Grade in Celsiusgrade geschieht nach der Formel $\frac{5\,R^0}{4} = C^0$, und die Umwandlung der Celsiusgrade in Réaumur'sche nach der Formel $\frac{4\,C^0}{5} = R^0$.

25. Filtrirgestell, Holz-Ständer, Retortenhalter.

26. Filtrirpapier, gewöhnliches und wo möglich aschefreies, sogenanntes schwedisches. Man kann durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure und Auslaugen der Säure mit Wasser auch dem gewöhnlichen Filtrirpapiere seine Aschenbestandtheile grösstentheils entziehen, es wird dann aber leicht etwas zu porös, und, wenn die Säure nicht völlig ausgewaschen wurde, auch brüchig.

27. Zwei Wagen. Eine gewöhnliche Apothekerwage und eine feine, beide mit französischem Grammengewicht. Vergl. §. 6. Für erstere müssen die Gewichtssätze mindestens bis zum Kilogramm vorhanden sein.

28. Ein Mikroskop. Sehr beliebt und auch billig sind die von Hartnack in Paris.

Ausserdem gehören noch zu den Geräthschaften: Messer, Scheeren, Korkbohrer, Rundfeilen, dreieckige Feilen, Korke, Triangel von Eisendraht, Spatel von Eisen und Porzellan, Colatorien, Tenakel und endlich ein Titrirapparat. Für die zoochemische Analyse ist der letztere complet genug, wenn er enthält: 1. Zwei Messcylinder, einen zu 1000 und einen zu 500 C. C. 2. Messkolben zu 1 Liter, $\frac{1}{2}$ Liter, $\frac{1}{4}$ Liter, 200 und 100 C.C. 3. Büretten zu 50, 25 und 10 C.C. 4. Pipetten à 50, 30, 25, 15 und 10 C.C.

Bezüglich des Pikno- und des Urometers verweisen wir auf S. 34.

Dies sind die wichtigsten Geräthschaften, die für zoochemische Untersuchungen erfordert werden; manche darunter kann man allerdings zur Noth entbehren und durch einfachere ersetzen, dagegen können in bestimmten Fällen sogar noch mehr nöthig werden, so ist es z. B. gut, auch ohne die Ausführung von Elementaranalysen zu beabsichtigen, im Besitze Liebig'scher Kugelapparate zu sein, da dieselben mannigfache Anwendung finden können.

Im Allgemeinen aber sind die angegebenen Apparate als die nöthigsten zu bezeichnen, wobei es sich übrigens nach den besonderen Zwecken richtet, welche davon entbehrt werden können. So dürfte zu den oberflächlichen qualitativen Untersuchungen, wie sie zu ärztlichen Zwecken *ex tempore* ausgeführt zu werden pflegen, weniger als die Hälfte der angegebenen Geräthschaften hinreichen, wohingegen derjenige, welcher

sich mit zoochemischen Untersuchungen ernstlich und gründlich beschäftigt, keine einzige derselben gern vermissen, ja zuweilen genöthigt sein wird, ihre Zahl noch zu vermehren. So kann namentlich für gewisse Fälle, wo es sich darum handelt, Substanzen, z. B. mit Hefe versetzte Zuckerlösungen, einer der Körperwärme entsprechenden, oder aber einer zwischen 20 bis 30° C. liegenden Temperatur auszusetzen, eine sogenannte Brütmaschine sehr gute Dienste leisten.

Vierter Abschnitt.

Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten der bei zoochemischen Untersuchungen vorkommenden Verbindungen gegen Reagentien, sowie Anleitung zur Nachweisung derselben.

§. 16.

Die Ermittelung der chemischen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers setzt die Kenntniss der Eigenschaften dieser Bestandtheile voraus, indem ja gerade die Eigenschaften es sind, die dem in die Sprache der Chemie Eingeweihten als die Worte dieser Sprache erscheinen, durch deren folgerechte Aneinanderreihung er die Antwort auf die gestellte Frage findet.

Wer daher eine Substanz, mag dieselbe organischer oder anorganischer Natur sein, analysiren will, muss das Verhalten aller möglicherweise in der fraglichen Substanz enthaltenen chemischen Individuen gegen gewisse, zur Ermittelung derselben dienende Reagentien, er muss die Formen und Verbindungen dieser chemischen Individuen, in welchen sie durch die Einwirkung der Reagentien sich den Sinnen darbieten, er muss endlich die Bedingungen kennen, unter welchen charakteristische Einwirkungen der Reagentien stattfinden; und wenn er dadurch in den Stand gesetzt ist, das Terrain, auf welchem er sich behuf Erreichung des gewünschten Zieles, bewegen muss, zu übersehen, — so wird er dessenungeachtet noch das Bedürfniss fühlen, sich über den **kürzesten** Weg zu diesem seinem Ziele, über die dabei zu vermeidenden Um- und Irrwege und über die nöthigen Vorsichtsmaassregeln zu unterrichten.

Bereits in der Einleitung wurde erörtert, dass die im Thierreiche vorkommenden organischen Verbindungen nicht immer ein so charakteristisches Verhalten gegen Reagentien, nicht immer so bezeichnende, sinnlich wahrnehmbare Merkmale zeigen, um daraus mit voller Sicherheit erkannt zu werden; in solchen Fällen ist in letzter Instanz an die elementare Zusammensetzung zu recurriren, und wenn derjenige, der sich mit zoochemischen Untersuchungen beschäftigt, auch nicht selbst die dann erforderliche Elementaranalyse ausführt, so muss er jedenfalls, um das Resultat der von einem Anderen ausgeführten würdigen zu können, die elementare Zusammensetzung der untersuchten Verbindung kennen.

Der vorliegende Abschnitt soll Jene, welche sich mit der zoochemischen Analyse vertraut machen wollen, in den Stand setzen, sich die dazu nöthigen Vorkenntnisse zu erwerben, d. h. sich mit der Zusammensetzung, den physikalischen Charakteren, den chemischen Eigenschaften der im Thierreiche vorkommenden organischen Verbindungen und mit ihrem charakteristischen Verhalten gegen Reagentien bekannt zu machen, er soll ihnen endlich Anleitung geben, die einzelnen chemischen Verbindungen auf dem sichersten und kürzesten Wege auszumitteln.

Zu diesem Ende sind die hier in Betracht kommenden Verbindungen in Gruppen gebracht worden, die zwar weit entfernt sind, einer wissenschaftlichen Systematik zu genügen, die aber gestatten werden, über unbestreitbar Verwandtes einen Ueberblick zu gewinnen, und so durch den Gegensatz der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten dem Gedächtnisse schärfere Anhaltspunkte darzubieten.

Vor Allem aber ist es bei ihrer Natur nach gänzlich unbekannten Stoffen nöthig, zu ermitteln, ob sie organischer Natur oder anorganischer Natur sind, und welche im ersteren Falle ihre Elementarbestandtheile sind. Die zu diesem Zwecke dienenden Versuche kann man als Voruntersuchung bezeichnen.

§. 17.

Voruntersuchung.

A. Prüfung auf die organische Natur einer Substanz.

Zuweilen kann die Frage entstehen, ob eine im Thierkörper aufgefundene Substanz: eine Concretion oder Aehnliches, anorganischer Natur ist, oder ob sie auch organische Bestandtheile enthält. Das einfachste und bei Weitem in den meisten Fällen zum gewünschten Zweck führende Mittel besteht darin, dass man die fragliche Substanz auf dem Platinblech erhitzt; bleibt sie unverändert, so ist etwas Organisches nicht zugegen. Schwärzt sie sich aber, bläht sich auf, stösst Dämpfe aus und hinterlässt Kohle, so ist es entschieden, dass sie organische Bestandtheile enthält.

Dieses Mittel lässt nur dann im Stich, wenn man es mit organischen Substanzen zu thun hat, die sehr flüchtig sind, also schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur unzersetzt sich verflüchtigen oder sublimiren. Solche scheiden aber beim Erhitzen ebenfalls Kohle ab, wenn sie durch lange weissglühende Röhren geleitet werden.

Im Thierreiche dürfte man kaum auf solche Substanzen stossen, und ihre organische Natur höchst selten zu ermitteln haben.

B. Prüfung auf Stickstoff.

Die im Thierreiche vorkommenden organischen Verbindungen sind, wie bereits in der Einleitung angeführt wurde, theils quintär, theils quaternär, theils ternär zusammengesetzt. Eine grosse Zahl derselben enthält Stickstoff, andere sind stickstofffrei. Wenn man einen unbekannten organischen Körper vor sich hat, so kann es in einzelnen Fällen über seine Natur Aufschluss geben, wenn man ermittelt, ob er stickstoffhaltig oder frei von Stickstoff ist.

1. Stickstoffreiche Körper verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trockenenProberöhre vor und hängt in dieselbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird es gebräunt. Ist der Körper dagegen stickstofffrei, so entwickelt er beim Erhitzen einen minder unangenehmen, zuweilen sogar aromatischen Geruch, und ein befeuchtetes Lackmuspapier wird durch die sich entwickelnden sauren Destillationsproducte meist geröthet.

2. Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk, einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, und erhitzt in einer trockenen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt, welches entweicht; ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydul-Lösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier in die Röhre gehängt, wird in Folge der Einwirkung des Ammoniaks geschwärzt. Man kann auch eine grössere Menge der Mischung in einem kurzen Verbrennungsrohre mit einem Ueberschusse von Natronkalk erhitzen, die Verbrennungsproducte in verdünnter vollkommen ammoniakfreier Salzsäure auffangen, die Salzsäure im Wasserbade abdampfen, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnehmen, und die Lösung mit Platinchlorid und Alkohol versetzen. Entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so ist die Substanz stickstofffrei.

3. Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium oder Natrium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen alles Kaliums mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue Färbung, oder ein blauer Niederschlag giebt den Stick-

stoffgehalt zu erkennen. Bei sehr geringem Stickstoffgehalt und wenn die Probe nur sehr wenig betrug, entsteht gewöhnlich zuerst eine grüne Färbung, und erst nach 12 bis 24 Stunden hat sich der blaue Niederschlag von Berlinerblau abgeschieden. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

C. Prüfung auf Schwefel.

1. Feste Substanzen mengt man innig mit etwas chemisch-reiner, schwefelsäurefreier Soda und chemisch-reinem Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmählich ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, und prüft die Lösung nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

Flüssigkeiten behandelt man mit rauchender Salpetersäure, oder mit einer Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung wie oben. In beiden Fällen muss man sich bei dieser Methode vorher überzeugen, ob die fragliche Substanz sowohl, wie auch die angewendeten Reagentien keine schwefelsaure Salze enthalten.

2. Man bringt die auf Schwefel zu prüfende Substanz, passend zerkleinert, in ein dünnwandiges, an dem einen Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen, hierauf ein kleines Stückchen Kalium, sodann wieder etwas der zu prüfenden Substanz, und erhitzt über der Lampe, bis die Reduction unter Aufglühen erfolgt ist. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Glasröhre und bringt einen Theil des kohligen Inhaltes in salzsäurehaltiges Wasser, wo sich sofort Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Eine zweite Probe der Masse wirft man in eine schwach gelblich gefärbte Auflösung von Nitroprussidnatrium, welche sich dadurch sofort schön violett färbt. Flüssige und teigige Stoffe muss man vorher abdampfen und trocknen, auch wohl oberflächlich verkohlen (Schönn).

3. Bei nicht zu geringem Schwefelgehalte eignet sich auch folgende Methode zur Entdeckung des Schwefels. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf Schwefel zu prüfenden Substanz, und glüht auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium zu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben; gewöhnlich tritt zuerst eine rothe Färbung ein, die immer intensiver wird, dann, einen Stich ins Blaue annehmend, purpurn wird, endlich aber in ein sehr intensives Lasurblau übergeht; allmählich verliert die Flüssigkeit ihre Farbe gänzlich.

D. Prüfung auf Phosphor.

1. Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel mittelst Soda und Salpeter, oder mittelst rauchender Salpetersäure, und prüft die erhaltene

Lösung auf Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia, oder mit Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron. Hat man die Probe mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure grossentheils durch Verdampfen.

2. Man verkohlt die auf Phosphor zu prüfende Substanz, pulvert die Kohle und mengt sie mit dem halben Volumen fein geraspelten Magnesiummetalls. Das Gemenge füllt man in ein dünnwandiges, an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen und erhitzt, bis keine Verbrennungsgase mehr entweichen. Bricht man nach dem Erkalten die untere Spitze des Röhrchens ab, lässt etwas Wasser eintreten und erhitzt abermals, so entwickelt sich reichlich Phosphorwasserstoff, erkennbar am Geruch (Schönn).

E. Prüfung auf Mineralstoffe.

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf Platinblech und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinbleches, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. Bleibt ein Rückstand, so sind Mineralstoffe zugegen.

Erste Gruppe.

Anorganische Bestandtheile des Thierkörpers.

§. 18.

Chlornatrium, Kochsalz. NaCl.

Vorkommen: In allen thierischen Flüssigkeiten, Geweben und Organen.

Farblose, durchscheinende bis durchsichtige tesserale Krystalle, aus Lösungen, welche organische Stoffe, wie Harnstoff, Gallensäuren u. a. m., enthalten, auch wohl in octaëdrischen und tetraëdrischen Formen sich ausscheidend.

Eine sehr vollständige und getreue Zusammensetzung aller mikroskopischen Krystallisationen des Kochsalzes, namentlich auch bei Gegenwart organischer Stoffe s. bei Robin und Verdeil, Atl. Pl. I, Fig. 1, 2 und 3.

Beim Erhitzen verknistert das Chlornatrium, schmilzt in schwacher Rothgluth und verflüchtigt sich endlich, jedoch erst in sehr hohen Hitzgraden. Es löst sich in Wasser leicht (100 Thle. Wasser lösen 36 Thle.

Kochsalz), ist in warmem Wasser wenig mehr löslich wie in kaltem, löst sich auch, wenngleich schwieriger, in Weingeist, ist aber nahezu unlöslich in absolutem Alkohol. Seine wässerigen Auflösungen verhalten sich wie folgt:

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen weissen, käsigen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag von Chlorsilber, welcher unlöslich in Salpetersäure, aber löslich in kaustischem Ammoniak ist. Aus der ammoniakalischen Lösung wird er daher durch Uebersättigen mit Salpetersäure wieder abgeschieden.

Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt bei nicht zu grosser Verdünnung einen weissen, schweren Niederschlag von Chlorblei, welcher sich in vielem Wasser beim Erwärmen löst, beim Erkalten aber theilweise wieder herausfällt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen gelblichweissen Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel), welcher unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber leicht löslich in Chlorwasser ist und beim Uebergiessen mit Ammoniak schwarz wird.

Uebergiesst man Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter Aufschäumen stechend riechendes, an der Luft stark rauchendes salzsaures Gas.

Chlornatrium, wie Natronsalze überhaupt, ertheilen der Weingeist- und der nichtleuchtenden Gasflamme eine intensiv-gelbe Färbung; diese Färbung verschwindet gänzlich, wenn man die Flamme durch ein blaues Glas betrachtet. Die geringsten Spuren von Kochsalz oder anderen Natronsalzen geben im Spectroskop eine einzige intensiv-gelbe Linie, zusammenfallend mit der Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums. Vgl. die Spectraltafel I.

Sobald das Kochsalz bei zoochemischen Untersuchungen zur mikroskopischen Untersuchung kommt, könnten die octaëdrischen Formen, in welchen es sich bei Gegenwart gewisser organischer Stoffe ausscheidet, zu Verwechselung mit oxalsaurem Kalk Veranlassung geben. Sie unterscheiden sich aber von den Krystallen des letztgenannten Salzes leicht durch ihre Löslichkeit in Wasser. Ueberdies krystallisirt das Kochsalz immer nur aus stark eingedampften wässerigen Lösungen, oder fällt aus weingeistigen Lösungen nieder, während der oxalsaure Kalk meist in Sedimenten zur Beobachtung kommt.

§. 19.

Chlorkalium. K Cl.

Vorkommen: Begleiter des Kochsalzes, doch an Menge gegen dasselbe meist sehr zurücktretend. Eine Ausnahme machen die rothen Blutkörperchen, die wässerigen Extracte des Fleisches und einiger Drüsen, in welchen der Gehalt an Chlorkalium jenen an Chlornatrium übertrifft.

Denen des Kochsalzes sehr ähnliche tesserale Krystalle, von salzig-scharfem Geschmack, beim Erhitzen verknisternd, dann schmelzend, in der Weissgluth flüchtig. Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist, nahezu unlöslich in absolutem Alkohol.

Die Lösungen des Chlorkaliums verhalten sich gegen salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul, endlich gegen concentrirte Schwefelsäure genau so wie die Lösungen des Chlornatriums.

Weinsäure im Ueberschuss zugesetzt, giebt in nicht zu verdünnten kalten wässerigen Lösungen des Chlorkaliums einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali (Weinstein). Tüchtiges Schütteln der Flüssigkeit, oder Umrühren mit einem Glasstabe befördert die Bildung desselben. Aus verdünnten Lösungen setzt sich das saure weinsaure Kali erst nach mehrstündigem Stehen ab. Der Niederschlag ist in Mineralsäuren, in Alkalien, in kochendem Wasser und in einem Ueberschusse von kaltem Wasser löslich.

Platinchlorid erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen des Chlorkaliums einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. $KCl, PtCl_2$. Schütteln befördert auch hier die Bildung des Niederschlages. In vielem Wasser ist derselbe löslich, unlöslich dagegen in Weingeist. In verdünnten wässerigen Lösungen des Chlorkaliums entsteht daher auf Zusatz von Platinchlorid keine Fällung. Dampft man aber die mit Platinchlorid versetzte Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure fast zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so bleibt das Kaliumplatinchlorid ungelöst. Auf diese Weise lassen sich sehr kleine Mengen von Kali entdecken.

Reines (natronfreies) Chlorkalium ertheilt der Weingeist- und der nichtleuchtenden Gasflamme eine violette Färbung. Ist gleichzeitig ein Natronsalz zugegen, so wird die violette Färbung durch die gelbe des Natrons verdeckt. Betrachtet man aber in diesem Falle die Flamme durch ein blaues Glas, so verschwindet das Gelb und das Violett tritt deutlich hervor.

Die geringsten Mengen von Chlorkalium oder anderen Kalisalzen geben im Spectroskop zwei charakteristische Linien: eine rothe und eine blaue. Erstere fällt mit der Fraunhofer'schen Linie *A* des Sonnenspectrums zusammen, letztere liegt zwischen den Fraunhofer'schen Linien *G* und *H*, aber näher bei *H*. Ist die gelbe Natronlinie auf 50 oder 5 der Scala eingestellt, so liegt die rothe Linie bei 15 oder 1,5, die blaue bei 157 oder 15,7. Vgl. Spectraltafel I.

Bei der mikroskopischen Untersuchung können Chlorkaliumkrystalle von Kochsalzkrystallen nicht unterschieden werden.

§. 20.

Chlorammonium. NH_4Cl.

Vorkommen: Geringe Mengen sind im Harn, im Speichel, in den Thränen, im Schweisse, im Magensaft und in der Hautsalbe gefunden.

Die mikroskopischen Verdunstungsrückstände von Speichel, Schweiss, Harn und anderen thierischen Flüssigkeiten zeigen zuweilen eigenthümliche, farrnkrautähnliche, dendritische Krystallformen, die jenen des Salmiaks allerdings gleichen und als Salmiak angesprochen sind — vergl. Robin et Verdeil, Atl. Pl. II, Fig. 3. a — wobei jedoch zu bemerken ist, dass Chlornatrium zuweilen mikroskopisch ganz ähnlich krystallisirt.

Weisses farbloses Salz von bitterlich-scharfem Geschmack, leicht löslich in Wasser und daraus in Würfeln und Octaëdern krystallisirend. Auch in Weingeist löslich. Wird es auf dem Platinblech erhitzt, so verflüchtigt es sich leicht in weissen Dämpfen, ohne vorher zu schmelzen.

Die wässerigen Lösungen des Chlorammoniums verhalten sich gegen salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, sowie gegen concentrirte Schwefelsäure wie die Lösungen des Chlornatriums und Chlorkaliums.

Platinchlorid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen des Chlorammoniums einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid ($NH_4Cl, PtCl_2$), löslich in vielem Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether. Sehr verdünnte wässerige Auflösungen geben daher keinen Niederschlag. Der Niederschlag hinterlässt nach dem Glühen metallisches Platin (Platinschwamm) und entwickelt, mit Kali erwärmt, Ammoniak.

Reibt man Salmiak oder ein anderes Ammoniaksalz mit Kalkhydrat unter Zusatz weniger Tropfen Wasser zusammen, oder erwärmt man die wässerigen Lösungen der Ammoniaksalze mit Kali- oder Natronlauge, so entwickelt sich freies Ammoniak, erkennbar am stechenden Geruch und dadurch, dass ein darüber gehaltener Streifen von Curcumapapier gebräunt wird. Hält man über die Schale, das Becherglas etc. einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so zeigen sich um den Glasstab herum weisse Nebel.

Fügt man zu einer Lösung, welche nur Spuren von Salmiak oder einem anderen neutralen Ammoniaksalz enthält, einige Tropfen Quecksilberchlorid und ein paar Tropfen kohlensauren Natrons, so stellt sich eine weisse Trübung ein.

Fügt man zu einer kalihaltigen Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid (Nessler's Reagens, vergl. §. 14 f. 2) etwas einer, Salmiak oder ein anderes Ammoniaksalz enthaltenden Lösung, so entsteht bei grösserem Ammoniakgehalt ein röthlich-brauner Niederschlag von Jodmercurammonium ($NHg_4J, 2HO$), bei den geringsten Spuren aber noch eine deutlich gelbe Färbung.

§. 21.

Phosphorsaures Natron.

$(NaO)_2 HO . PO_5 + 24$ aq.	$NaO, (HO)_2 . PO_5 + 2$ aq.
Gewöhnl. phosphorsaures Natron.	Saures phosphorsaures Natron.

Vorkommen: In allen thierischen Ernährungsflüssigkeiten, sowie in den wässerigen Auszügen aller Gewebe. Das saure Salz vorzugsweise im Harn.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron. Krystallisirt in wasserhellen, schief rhombischen Säulen, die beim Liegen an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwittern und dabei undurchsichtig werden. Erhitzt, schmilzt das Salz, verliert sein Krystallwasser, dann sein basisches Wasser und geht in pyrophosphorsaures Natron $[(NaO)_2 PO_5]$ über. Leicht löslich in Wasser und Weingeist; die Lösungen reagiren alkalisch.

Die wässerige Lösung dieses Salzes absorbirt reichliche Mengen von kohlensaurem Gas, braust dann mit stärkeren Säuren und röthet Lackmus schwach (Natriumphosphocarbonat). Mikroskopische Krystallform vergl. Robin et Verdeil, Atl. Pl. IX, Fig. 1.

Saures phosphorsaures Natron. Krystallisirt in geraden rhombischen Säulen oder in Rectangularoctaëdern. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, verlieren beim Erhitzen zuerst ihr Krystallwasser, dann ihr basisches Wasser und verwandeln sich in metaphosphorsaures Natron (NaO, PO_5). Das Salz löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerigen Lösungen reagiren sauer. Mikroskopische Krystallform vergl. Robin et Verdeil, Atl. Pl. IX, Fig. 2.

Chlorbaryum bewirkt in den Auflösungen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons einen weissen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt; in den Auflösungen des sauren phosphorsauren Natrons aber erst nach vorgängiger Neutralisation.

Schwefelsaure Magnesia bewirkt nur in concentrirten neutralen Lösungen des phosphorsauren Natrons, oft erst nach längerer Zeit, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia. Setzt man aber zu Auflösungen von gewöhnlichem oder von saurem phosphorsaurem Natron schwefelsaure Magnesia, welcher man so viel Salmiak zugesetzt hat dass die Mischung nach Zusatz von Ammoniak klar bleibt, dann Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, der in Säuren, auch in Essigsäure, leicht löslich ist. In sehr verdünnten Lösungen entsteht er oft erst nach einiger Zeit.

Salpetersaures Silberoxyd fällt aus den Lösungen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons phosphorsaures Silberoxyd als hellgelben, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslichen, am Lichte durch

Reduction sich schwärzenden Niederschlag. Saures phosphorsaures Natron verhält sich ähnlich, nur ist die Fällung unvollständig, wenn nicht die freiwerdende Salpetersäure durch Ammoniak neutralisirt wird.

Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen beider Arten des phosphorsauren Natrons einen gelblich-weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd; derselbe ist unlöslich in Essigsäure, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, in überschüssigem Eisenchlorid, und in Ammoniak.

Essigsaures (und salpetersaures) Uranoxyd erzeugen in den wässerigen Lösungen beider Arten des phosphorsauren Natrons einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd; derselbe ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, löslich aber in Mineralsäuren.

Bringt man in eine Proberöhre einige Kubikcentimeter einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure, und fügt höchstens das gleiche Volumen einer sehr verdünnten Auflösung von phosphorsaurem Natron hinzu, so entsteht entweder sofort, oder nach ganz kurzer Zeit schon in der Kälte ein feinpulveriger lebhaft gelber Niederschlag. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist farblos. Gelindes Erwärmen befördert die Bildung des Niederschlages (sehr empfindliche Reaction). Gegenüber der Weingeist- und nichtleuchtenden Gasflamme, sowie im Spectroskop verhält sich das phosphorsaure Natron wie Chlornatrium (vergl. §. 18).

In der Asche thierischer Untersuchungsobjecte findet man, unter der Einwirkung der Glühhitze aus den obigen Salzen entstanden, pyro- und metaphosphorsaures Natron [$(NaO)_2 . PO_5$ und $NaO . PO_5$]. Die Auflösungen dieser Salze, alkalisch reagirend, werden durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt.

§. 22.

Phosphorsaures Kali.

$(KO)_2, HO . PO_5$	$KO . (HO)_2 . PO_5$
Gewöhnl. phosphorsaures Kali	Saures phosphorsaures Kali

Vorkommen: In allen thierischen Ernährungsflüssigkeiten und Geweben. Vorherrschend in den Blutkörperchen, dem Eidotter und dem Fleische.

Das Salz $(KO)_2 HO . PO_5$ krystallisirt nicht. Das saure phosphorsaure Kali dagegen bildet wohlausgebildete Krystalle von saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Die Röthung des Lackmus verschwindet wieder beim Trocknen. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Gegen Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia und Ammoniak, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid, essigsaures Uranoxyd und gegen molybdänsaures Ammoniak verhalten sich die Auflösungen des phosphorsauren Kalis genau so, wie jene des phosphorsauren Natrons.

Gegen Platinchlorid und gegen Weinsäure wie die Auflösungen des Chlorkaliums (vergl. §. 19).

Der Weingeist- sowie der nichtleuchtenden Gasflamme ertheilt phosphorsaures Kali violette Färbung, aber schwächer wie Chlorkalium. Im Spectroskop giebt es die charakteristischen Linien des letzteren.

Die violette Flammenfärbung wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von Natron verdeckt. Betrachtet man aber in diesem Falle die Flamme durch ein blaues Glas, so erscheint sie röthlich-violett.

§. 23.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak:
$NaO, NH_4O, HO . PO_5 + 8 aq.$

Vorkommen: Findet sich im Thierorganismus nicht präformirt, scheidet sich aber zuweilen beim Abdampfen eines durch Zersetzung des Harnstoffs alkalisch gewordenen Harns in Krystallen aus.

Wohlausgebildete, glänzende, monoklinometrische Krystalle. Beim Erhitzen verliert das Salz sein sämmtliches Wasser und Ammoniak, und es bleibt metaphosphorsaures Natron, NaO, PO_5, zurück, welches zu einem Glase schmilzt. Ist in Wasser und verdünnten Säuren leicht löslich.

Die wässerigen Lösungen verhalten sich gegen Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia und Ammoniak, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid, essigsaures Uranoxyd und gegen molybdänsaures Ammoniak, wie jene des phosphorsauren Natrons und Kalis, gegen Platinchlorid, wie jene des Chlorammoniums (vergl. §. 20).

Kalkhydrat entwickelt beim Erwärmen daraus Ammoniak, die Gasflamme färbt es intensiv gelb.

§. 24.

Phosphorsaurer Kalk.

$(CaO)_3 PO_5$	$CaO, (HO)_2 . PO_5$
Bas. phosphorsaurer Kalk	Saurer phosphorsaurer Kalk

Vorkommen: In allen Geweben und Flüssigkeiten des Thierkörpers. Als basisch phosphorsaurer Kalk abgelagert in den Knochen, Zähnen, in Ossificationen, Incrustationen und Concretionen, Harn- und Darmsteinen. Im Harn und in sauren Gewebeflüssigkeiten jedenfalls als saures Salz enthalten.

Der *saure phosphorsaure Kalk* krystallisirt in Blättchen und Schüppchen; verwandelt sich beim Glühen in eine glasige Masse (metaphosphorsaurer Kalk) und ist leicht löslich in Wasser. Die Lösung schmeckt und reagirt sauer.

Mikroskopische Krystalle des sauren phosphorsauren Kalkes, aus

Menschen- und Hundeharn dargestellt, finden sich bei Robin u. Verdeil, Atl. Pl. III, Fig. 1, abgebildet.

Die wässerigen Lösungen des sauren phosphorsauren Kalkes verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Ammoniak fällt basisch-phosphorsauren Kalk als gallertigen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd liefert einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd; aber wie beim sauren phosphorsauren Natron ist auch hier die Fällung unvollständig, wenn nicht die freiwerdende Salpetersäure durch Ammoniak vorsichtig neutralisirt wird.

Eisenchlorid giebt einen weisslich-gelben, flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salz- und Salpetersäure.

Oxalsaures Ammoniak fällt weissen, krystallinischen oxalsauren Kalk. Derselbe ist unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren.

Verdünnte Schwefelsäure giebt in concentrirteren Lösungen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk; derselbe ist in vielem Wasser löslich und entsteht daher in verdünnten Lösungen nicht, oder erst nach einiger Zeit.

Gegen essigsaures Uranoxyd und gegen molybdänsaures Ammoniak verhalten sich die wässerigen Lösungen des sauren phosphorsauren Kalkes wie jene der phosphorsauren Alkalien.

Chlorbaryum erzeugt in den Auflösungen des sauren phosphorsauren Kalkes keinen Niederschlag.

Basisch-phosphorsaurer Kalk. Der basisch-phosphorsaure Kalk, wie er künstlich dargestellt wird und wie er sich zuweilen in Sedimenten findet, bildet getrocknet ein weisses erdiges Pulver, welches unter dem Mikroskop stark lichtbrechende Körnchen darstellt. Auch in obsoleten Tuberkeln und anderen Kalkablagerungen tritt er amorph auf; doch hat man ihn im Eiter cariöser Knochen und in gewissen Kalkablagerungen der Arterien und Lungen auch krystallisirt gefunden.

Krystallisirten basisch-phosphorsauren Kalk aus dem Eiter cariöser Knochen bilden Robin und Verdeil ab, Atl. Pl. II, Fig. 4.

Der basisch-phosphorsaure Kalk verändert sich beim Glühen nicht, schmilzt auch nicht bei gewöhnlichen Hitzegraden, ist in destillirtem Wasser unlöslich, löst sich aber etwas in kohlensäurehaltigem, sowie solchem Wasser auf, welches Chlornatrium, Ammoniaksalze und gewisse organische Substanzen enthält. In Essigsäure, Milchsäure, Salz- und Salpetersäure ist er löslich. Schwefelsäure verwandelt ihn in Gyps und gelöst bleibenden sauren phosphorsauren Kalk.

Die salzsauren Auflösungen des basisch-phosphorsauren Kalkes zeigen nachstehendes Verhalten:

Ammoniak sowie kohlensaures Ammoniak, ebenso Kali und Natron, bis zur Neutralisation zugesetzt, fällen daraus unveränderten

basisch-phosphorsauren Kalk als durchscheinenden, gallertigen Niederschlag, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.

Setzt man zu einer, möglichst wenig überschüssige Salzsäure enthaltenden, salzsauren Lösung des basisch-phosphorsauren Kalkes essigsaures Natron im Ueberschuss und hierauf oxalsaures Kali, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Fügt man zu einer, möglichst wenig freie Salzsäure enthaltenden, salzsauren Lösung des phosphorsauren Kalkes essigsaures Natron im Ueberschuss und hierauf einen Tropfen Eisenchlorid, so entsteht ein gelblich-weisser, flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Ein Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden.

Die beiden letzterwähnten Reactionen treten auch in einer mit Essigsäure bereiteten Auflösung des phosphorsauren Kalkes auf.

Essigsaures Uranoxyd verhält sich ähnlich wie Eisenchlorid.

Gegen molybdänsaures Ammoniak verhalten sich die Lösungen des phosphorsauren Kalkes wie die Lösungen aller phosphorsauren Salze.

Pyrophosphorsaurer Kalk, $(CaO)_2 PO_5$, der zuweilen in den Aschen thierischer Untersuchungsobjecte enthalten ist, löst sich in Essigsäure nicht.

§. 25.

Phosphorsaure Magnesia.

$(MgO)_3 PO_5$	$(MgO)_2 HO . PO_5 + 14$ aq.
Bas. phosphorsaure Magnesia	Saure phosphorsaure Magnesia

Vorkommen: In allen thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Im Harn und in sauren Gewebeflüssigkeiten als saure phosphorsaure Magnesia. Zuweilen auch als Sediment aus dem Harn pflanzenfressender Thiere sich ausscheidend, oder beim Abdampfen solchen Harns krystallisirend. Basisch-phosphorsaure Magnesia ist in Concretionen, sowie in den Knochen enthalten, in den letzteren aber gegenüber dem phosphorsauren Kalk sehr zurücktretend.

Saure phosphorsaure Magnesia krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Säulen und Nadeln, wird aber auch als amorphes, weisses Pulver erhalten. Beim Erhitzen verliert sie zunächst ihr Krystallwasser, dann ihr basisches Wasser und verwandelt sich dabei in eine glasige Masse, die sich bei stärkerer Hitze nicht weiter verändert. An der Luft verwittert das Salz.

Gute Abbildungen mikroskopischer Krystalle von saurer phosphorsaurer Magnesia, wie sie aus Kaninchenharn sedimentirt, siehe bei Robin u. Verdeil, Atl. Pl. II, Fig. 1, *x*, *y*, *z*, und Pl. X, Fig. 1 (aus Kaninchenharn), Fig. 2 (aus Eiter).

Saure phosphorsaure Magnesia ist schwer löslich in Wasser; bei gelindem Erwärmen trüben sich die wässerigen Lösungen durch Ausscheidung eines Theils des Salzes. In Wasser, welches geringe Mengen Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure

enthält, löst es sich leicht auf. Solche Lösungen trüben sich nicht beim Kochen.

Basisch-phosphorsaure Magnesia. Weisses, erdiges, amorphes, unschmelzbares, im Aeusseren ganz dem basisch-phosphorsauren Kalke gleichendes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich aber in Mineralsäuren und in Essigsäure.

Die salzsauren Auflösungen beider Arten der phosphorsauren Magnesia verhalten sich wie folgt:

Ammoniak, sowie kohlensaures Ammoniak, Kali und Natron fällen daraus unveränderte phosphorsaure Magnesia als weissen Niederschlag.

Fügt man zu einer, möglichst wenig freie Salzsäure enthaltenden, salzsauren Lösung der phosphorsauren Magnesia essigsaures Natron im Ueberschuss, hierauf einen Tropfen Eisenchlorid, so erhält man einen gelblich-weissen, flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd; setzt man weiter Eisenchlorid zu bis zur röthlichen Färbung und kocht, so fällt sämmtliche Phosphorsäure und sämmtliches Eisenoxyd als basisch-phosphorsaures Eisenoxyd in Form eines braunen flockigen Niederschlages heraus; das Filtrat enthält Chlormagnesium. Versetzt man dieses, eine farblose Flüssigkeit, mit Ammoniak und mit phosphorsaurem Natron, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Derselbe ist leicht löslich in Essigsäure und in Mineralsäuren.

Setzt man zu einer, wenig Salzsäure enthaltenden salzsauren Lösung von phosphorsaurer Magnesia essigsaures Natron im Ueberschuss, hierauf essigsaures Uranoxyd, so erhält man einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren.

Gegen molybdänsaures Ammoniak verhalten sich die Lösungen der phosphorsauren Magnesia wie die aller phosphorsauren Salze.

§. 26.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia:
$$(MgO)_2\,NH_4O\,.\,PO_5 + 12\ aq.$$

Vorkommen: Setzt sich beim Faulen des Harns und anderer thierischen Flüssigkeiten in Krystallen ab, wird auch in den Excrementen nicht selten gefunden und ist ein Bestandtheil gewisser Harnsteine.

Bildet nicht selten wohlausgebildete Krystalle, meist Combinationen des rhombischen verticalen Prismas der Grundform *P* mit dem makro- oder brachy-diagonalen Flächenpaare und drei entsprechenden gleichnamigen horizontalen Prismen.

Künstlich dargestellt: weisses, sich sandig anfühlendes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und ammoniakhaltigem Wasser, leicht löslich

in Essigsäure und Mineralsäuren. Erhitzt verwandeln sich die Krystalle unter Ammoniakentwickelung in pyrophosphorsaure Magnesia [$(MgO)_2 PO_5$].

Aus den sauren Lösungen wird das Doppelsalz durch Alkalien wieder niedergeschlagen.

Nachweis: Der Nachweis dieses Doppelsalzes in Flüssigkeiten, wie Harn, diarrhoischen Excrementen etc. gründet sich immer auf die mikroskopische Erkennung der ausserordentlich charakteristischen Krystalle und auf deren Löslichkeitsverhältnisse. Vgl. die Abbildungen bei Funke, Atl. Aufl. II, Taf. XIV, Fig. 6 (aus Cholerastühlen), Fig. 5 (Typhusstuhl), Taf. XVII, Fig. 5 (Harn), Taf. XVIII, Fig. 2, 3, 4 und 5.

Robin et Verdeil, Atl. Pl. VII, Fig. 1 und 2 (gewöhnlichste Formen), Pl. VIII, Fig. 1 (aus dem Verdunstungsrückstand des Harns).

Wie man dieses Doppelsalz in Harnsteinen und Concretionen überhaupt nachweist, wird weiter unten angegeben.

§. 27.

Fluorcalcium: CaF.

Vorkommen: In geringer Menge in den Knochen und den Zähnen, namentlich im Schmelze der letzteren. Spurenweise im Blute und in der Milch.

Künstlich dargestellt: weisses, körniges Pulver, beim Erhitzen verknisternd, erst in hohen Hitzegraden schmelzend, unlöslich in Wasser, ziemlich schwierig löslich in kochender Salzsäure.

Uebergiesst man etwas Fluorcalcium in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so entwickelt sich unter Aufschäumen Fluorwasserstoffgas, erkennbar am stechenden Geruch, der ätzenden Beschaffenheit, dem weissen Nebel, den es an der Luft bildet, sowie an der Fähigkeit, Glas zu ätzen. Letztere (die empfindlichste Reaction) constatirt man auf nachstehende Weise:

Man bedeckt den Platintiegel mit einem Uhrglase, dessen convexe Seite mit einem Ueberzuge von geschmolzenem Wachs versehen ist, und in welchen man, so dass das Glas blossgelegt wird, mit einem Stift eine Zeichnung gravirt hat. Man füllt die Höhlung des Uhrglases mit Wasser und erwärmt nun den Tiegel mit dem breiartigen Gemenge von Fluorcalcium und Schwefelsäure vorsichtig. Nimmt man nach $^1/_2$ Stunde den Wachsüberzug weg, so erscheint die Zeichnung, d. h. die blossgelegte Stelle des Glases, geätzt und matt.

Mengt man etwas Fluorcalcium mit gepulvertem Glase oder Kieselerde, fügt concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt, so entwickelt sich stechend riechendes Fluorkieselgas, welches starke weisse Nebel bildet und, in Wasser geleitet, unter Abscheidung gallertiger Kieselsäure zersetzt wird.

Zu diesen Reactionen muss man völlig reine, flusssäurefreie Schwefelsäure verwenden.

§. 28.

Schwefelsaure Alkalien.

Schwefelsaures Kali: $(KO)_2, S_2O_6$. Schwefelsaures Natron: $(NaO)_2, S_2O_6$.

Vorkommen: Im Harne und in der Asche der meisten thierischen Flüssigkeiten und Gewebe, ausgenommen jener der Milch, der Galle und des Magensaftes.

Die schwefelsauren Alkalien sind krystallisirbar, schmelzen beim Erhitzen ziemlich leicht, verflüchtigen sich aber nicht.

Erhitzt man sie mit Soda auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme, so wird Hepar (Schwefelmetall) gebildet, d. h. eine graugelbe Masse, welche, mit Wasser befeuchtet und auf blankes Silber gelegt, auf diesem einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber erzeugt und, mit Säuren übergossen, Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Die schwefelsauren Alkalien lösen sich leicht in Wasser (schwefelsaures Kali schwerer wie schwefelsaures Natron), die Lösungen reagiren, wenn es Neutralsalze sind, neutral. In Weingeist sind die schwefelsauren Alkalien unlöslich.

Ihre wässerigen Lösungen verhalten sich wie folgt:

Chlorbaryum erzeugt auch noch in den verdünntesten Lösungen schwefelsaurer Alkalien einen feinpulverigen, weissen, schweren Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Derselbe ist völlig unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Sind nur geringe Spuren schwefelsaurer Salze zugegen, so tritt nur weisse Trübung ein und der Niederschlag setzt sich erst nach längerem Stehen ab.

Chlorcalcium fällt verdünnte Auflösungen schwefelsaurer Alkalien nicht; in concentrirten Auflösungen aber entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, löslich in sehr viel Wasser.

Essigsaures Bleioxyd fällt schweres, weisses, schwefelsaures Bleioxyd, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, in heisser concentrirter Salzsäure dagegen sich vollständig lösend.

§. 29.

Schwefelsaurer Kalk: $(CaO)_2, S_2O_6 + 4$ aq.

Vorkommen: Geringe Mengen desselben sollen im Blute, im pankreatischen Safte, in den Excrementen, rhachitischen Knochen, in gewissen Gallensteinen und in den Knorpeln des Skelettes der Squalen vorkommen.

Krystalle von schwefelsaurem Kalk kommen meist nur in Fällen von chemischen Zersetzungen thierischer Substanzen zur Beobachtung und finden sich namentlich nicht selten an thierischen Weingeistpräparaten, insbesondere niederer Seethiere.

Weisses, krystallinisches Pulver, zuweilen sehr wohlausgebildete Krystalle des klinorhombischen Systems, durchsichtig, doppelte Strahlenbrechung zeigend. Schwer löslich in Wasser (1 Thl. verlangt 500 Thle. Wasser), vollkommen unlöslich in Weingeist. In Mineralsäuren: Salz- und Salpetersäure, löslicher wie in Wasser. Erhitzt, verliert er sein Krystallwasser und schmilzt bei Glühhitze zu einer krystallinisch erstarrenden Masse.

Mit Soda gemischt und auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme geglüht, verhält sich der Gyps wie die schwefelsauren Alkalien; er liefert Hepar.

Die wässerigen Lösungen des schwefelsauren Kalkes verhalten sich wie folgt:

Chlorbaryum bewirkt einen feinpulverigen, sich allmählich zu Boden setzenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Oxalsaures Ammoniak bewirkt Trübung und allmähliche Bildung eines krystallinischen, weissen Niederschlages von oxalsaurem Kalk.

Alkohol fällt aus den wässerigen Lösungen des schwefelsauren Kalkes denselben als krystallinischen Niederschlag wieder aus.

Die mikroskopischen Krystallisationen des schwefelsauren Kalkes sind sehr charakteristisch. Es sind Combinationen des klino- und orthodiagonalen Flächenpaars mit zwei (hinteren) Flächen der Pyramide. Zwillinge sind häufig. An den Zwillingen ist der Winkel an den Spitzen $= 52^0 56'$, der einspringende $= 105^0 52'$. Zuweilen aber erscheint der schwefelsaure Kalk unter dem Mikroskop in haarfeinen, büschelförmig-radial gestellten Nadeln und aus haarfeinen Nadeln bestehenden kugeligen Massen. Vgl. Robin u. Verdeil, Atl. Pl. VI, Fig. 1 (aus faulendem Pankreassafte).

§. 30.

Kohlensaure Alkalien.

$(KO)_2 C_2 O_4$	neutr. kohlens. Kali.	$(NaO)_2 C_2 O_4$	neutr. kohlens. Natron.
$KO . HO . C_2 O_4$	saur. „ „	$NaO . HO . C_2 O_4$	saur. „ „

Vorkommen: Sehr häufig in der Asche thierischer Substanzen, im Blute und Harne der Pflanzenfresser, im Blute der Omnivoren, im menschlichen Harne nach der Einverleibung neutraler pflanzensaurer Alkalien, in der Lymphe und dem Parotidenspeichel des Pferdes.

Die neutralen und die sauren kohlensauren Alkalien sind krystallisirbar (neutrales kohlensaures Kali schwierig) und farblos; die sauren verlieren schon beim Liegen an der Luft, rascher beim Erwärmen, sowie beim Kochen ihrer Lösungen ihre freie Kohlensäure und gehen in neutrale kohlensaure Salze über. Beim Erhitzen schmelzen sie mehr oder weniger leicht (kohlensaures Kali leicht, kohlensaures Natron schwieriger), verlieren aber auch bei starkem Glühen, wenn einmal neutral, ihre Kohlensäure nicht. Die neutralen kohlensauren Alkalien schmecken laugenhaft und

reagiren stark alkalisch, die sauren schmecken milde salzig und reagiren schwach alkalisch. Ihr Krystallwasser verlieren sie zum Theil (kohlensaures Natron) schon beim Liegen an der Luft.

Die kohlensauren Alkalien sind alle in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, neutrales kohlensaures Kali ist sogar zerfliesslich; in Alkohol dagegen sind sie schwer löslich.

Die kohlensauren Alkalien, wie überhaupt alle kohlensauren Salze, werden von allen mit Wasser mischbaren Mineralsäuren, sowie auch von vielen organischen Säuren zersetzt, indem ihre Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Leitet man das entweichende Gas in Kalkwasser, so wird dieses in Folge der Ausscheidung von kohlensaurem Kalk milchig getrübt. Das entweichende Kohlensäuregas ist geruchlos und röthet Lackmuspapier vorübergehend.

Kalk- und Barytwasser, im Ueberschuss den wässerigen Lösungen der kohlensauren Alkalien hinzugefügt, fällen daraus kohlensauren Kalk oder Baryt, unlöslich in Wasser, löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, löslich unter Aufbrausen in stärkeren Säuren.

Chlorcalcium und Chlorbaryum bringen in der Auflösung neutraler kohlensaurer Alkalien sogleich, in den verdünnten Lösungen saurer kohlensaurer Alkalien erst beim Kochen Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt hervor.

Die Auflösungen der kohlensauren Alkalien werden durch die meisten Salze der schweren Metalle gefällt.

Gegen Platinchlorid und gegen Weinsäure verhalten sich die Auflösungen des kohlensauren Kalis wie die des Chlorkaliums und aller übrigen Kalisalze. Nur muss die Auflösung des kohlensauren Kalis vor dem Zusatze des Platinchlorids vorher mit Salzsäure bis zur Austreibung der Kohlensäure versetzt werden. Die Weingeist- und die nichtleuchtende Gasflamme färbt kohlensaures Kali violett; im Spectroskop zeigt es die charakteristischen Linien der Kalisalze (vgl. §. 19).

Kohlensaures Natron färbt die Weingeist- und Gasflamme intensiv gelb und verhält sich spectralanalytisch, wie die übrigen Natronsalze (vgl. §. 18).

§. 31.

Kohlensaurer Kalk: $(CaO)_2 C_2 O_4$.

Vorkommen: In den Knochen und Zähnen, im Harne der Pflanzenfresser, im Parotidenspeichel der Pferde, in der Eierschale der Vögel und beschuppten Amphibien, in den kalkigen Ablagerungen verschiedener Organe der niederen Wirbelthiere, in kalkigen Ablagerungen zahlreicher Avertebraten, endlich in vielen Concretionen, wie den Otolithen (Gehörsteinen), verkreideten Tuberkeln, Ossificationen etc. Wo er, wie im Harn und Speichel, gelöst vorkommt, ist er jedenfalls durch freie Kohlensäure in Lösung erhalten.

Der feste kohlensaure Kalk tritt theils amorph, theils krystallisirt auf. Krystallisirt vorzugsweise die Otolithen bildend, sodann aus dem Harn und Speichel der Pflanzenfresser sedimentirend. Vgl. Funke, Atl. Tafel I, Fig. 1, 2 und 3, Robin und Verdeil, Atl. Pl. II, Fig. 2, Pl. III, Fig. 2, Pl. IV.

Der im Thierorganismus vorkommende krystallisirte kohlensaure Kalk stellt mehr oder minder wohlausgebildete rhomboëdrische Krystalle dar (von den Formen des Arragonits). Beim Erhitzen schmilzt er nicht, verliert beim Glühen allmählich seine Kohlensäure und verwandelt sich in eine weisse, amorphe, Curcumapapier stark bräunende Masse von Kalkerde (Aetzkalk, gebrannter Kalk). Der kohlensaure Kalk ist unlöslich in destillirtem Wasser, löslich aber in kohlensäurehaltigem Wasser, wobei er in löslichen, sauren kohlensauren Kalk übergeht. Frisch gefällter kohlensaurer Kalk löst sich in kohlensaurem Wasser, sowie in überschüssig eingeleiteter Kohlensäure besonders leicht auf. Von Säuren, Mineralsäuren, wie auch stärkeren organischen Säuren, wird er unter Austreibung der Kohlensäure zersetzt, indem sich ein Kalksalz der angewandten Säure bildet.

Uebergiesst man kohlensauren Kalk mit Salzsäure, so löst er sich unter Aufbrausen zur klaren Flüssigkeit auf; das entweichende Kohlensäuregas ist geruchlos und bewirkt, in überschüssiges Baryt- oder Kalkwasser geleitet, einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Kalk oder Baryt.

Neutralisirt man die erhaltene Lösung mit Ammoniak und fügt oxalsaures Ammoniak hinzu, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Derselbe ist unlöslich in Essigsäure, löslich dagegen in Mineralsäuren. Versetzt man die salzsaure Lösung mit kohlensauren Alkalien im Ueberschuss, so fällt wieder kohlensaurer Kalk als voluminöser amorpher Niederschlag heraus, der bei längerem Stehen in der Flüssigkeit krystallinisch wird.

Neutralisirt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak und setzt phosphorsaures Natron hinzu, so erhält man einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure.

Bringt man die salzsaure Lösung zur Trockne, übergiesst mit Weingeist und zündet diesen an, so zeigt die Flamme eine intensiv gelbrothe Farbe. Eine Probe des Rückstandes, auf der Oese eines Platindrahtes in die nichtleuchtende Gasflamme gebracht, färbt dieselbe ebenfalls gelbroth. Durch den Spectralapparat betrachtet, zeigt die Kalkflamme das auf der beigehefteten Spectraltafel I. angegebene Spectrum. Besonders charakteristisch ist die grüne Linie β und die intensive orangegelbe Linie α.

§. 32.

Kohlensaure Magnesia: $(MgO)_2 C_2 O_4$.

Vorkommen: Wie beim kohlensauren Kalk; im Allgemeinen in spärlichen Mengen den kohlensauren Kalk begleitend; noch am reichlichsten im Harne der Pflanzenfresser und daraus sedimentirend.

Künstlich dargestellt: weisses, lockeres, amorphes Pulver, oder kleine Prismen $[(MgO)_2 C_2 O_4 + 6 aq.]$; das Salz ist unschmelzbar, verliert beim Glühen seine Kohlensäure und geht in *Magnesia usta* (Magnesia) über. Die Löslichkeitsverhältnisse der kohlensauren Magnesia sind die gleichen, wie jene des kohlensauren Kalkes. So wie dieser, wird auch die kohlensaure Magnesia durch Säuren unter Austreibung der Kohlensäure zersetzt; wendet man Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure an, so erhält man eine klare Lösung, welche das Magnesiumsalz der angewandten Säure enthält.

Uebersättigt man die möglichst neutralen Lösungen mit Ammoniak, so fällt ein Theil der Magnesia als Magnesiahydrat gallertig nieder, ein anderer Theil bleibt, mit dem gebildeten Ammoniaksalz zu einem Doppelsalz vereinigt, gelöst. War die Lösung aber sehr sauer, so bringt Ammoniak, auch bis zur Uebersättigung zugesetzt, keinen Niederschlag hervor.

Kali- und Natronlauge fällen aus den Auflösungen Magnesiahydrat als gallertigen Niederschlag; derselbe löst sich auf Zusatz einer hinreichenden Menge von Chlorammonium wieder auf.

Kohlensaures Kali bewirkt, im Ueberschuss zugesetzt, einen weissen Niederschlag von basisch-kohlensaurer Magnesia.

Versetzt man die Lösung mit einer genügenden Menge von Chlorammonium, hierauf mit kohlensaurem Ammoniak, so bleibt die Flüssigkeit auch beim Kochen klar.

Fügt man zur Lösung phosphorsaures Natron und hierauf Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht, auch noch bei sehr bedeutenden Verdünnungen, ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Erhitzt man kohlensaure Magnesia im Kohlengrübchen mittelst des Löthrohres, befeuchtet mit Kobaltsolution und glüht wieder stark und anhaltend, so nimmt die Masse eine hell-fleischrothe Färbung an.

§. 33.

Kohlensaures und freies Ammoniak.

NH_3	$2[(NH_4O)_2 C_2 O_4], C_2 O_4$
Freies Ammoniak	Kohlensaures Ammoniak

Vorkommen: Freies, aus Ammoniaksalzen durch Zersetzung derselben abdunstendes Ammoniak scheint in Spuren im Blute und in anderen

serösen Flüssigkeiten vorzukommen. Kohlensaures Ammoniak kommt in der Exspirationsluft und im Schweisse vor. Grössere Mengen von kohlensaurem Ammoniak treten als constantes Fäulnissproduct des Harns und anderer thierischer Flüssigkeiten und Gewebe auf; pathologisch findet sich kohlensaures Ammoniak im Blute bei Urämie und Cholera, im Harne bei Retention desselben in der Blase, und hier und da im Magensafte. Auch der normale Harn, ganz frisch gelassen, enthält wahrscheinlich an Harnsäure gebundenes Ammoniak.

Das *freie Ammoniak* ist ein farbloses, in Wasser ausserordentlich lösliches Gas von penetrantem Geruch und stark alkalischer Reaction. Die wässerige Lösung riecht nach dem Gase, schmeckt und wirkt ätzend, reagirt stark alkalisch und verliert schon beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen, ihr sämmtliches Ammoniak. In Berührung mit sauren Dämpfen (Salzsäure, Essigsäure etc.) bildet das Ammoniak weisse Nebel. Neutralisirt man Ammoniak mit Salzsäure und dampft bei gelinder Wärme ein, so erhält man Chlorammonium als Rückstand, welches sich gegen Reagentien, wie unter §. 20 angegeben, verhält.

Kohlensaures Ammoniak ist eine weisse, durchscheinende Krystallmasse, welche nach kaustischem Ammoniak riecht, an der Luft verwittert und schon bei gelinder Wärme sich vollständig verflüchtigt. Das kohlensaure Ammoniak löst sich in Wasser zu einer ammoniakalisch riechenden, ätzend schmeckenden und stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Säuren zersetzen kohlensaures Ammoniak unter Austreibung der Kohlensäure und Bildung eines Ammoniaksalzes der angewandten Säure. Die Lösungen der letzteren verhalten sich wie die Lösungen der Ammoniaksalze überhaupt. Vgl. §. 20.

Mit Kalkhydrat, Kali- oder Natronlauge erwärmt, liefert das kohlensaure Ammoniak freies Ammoniak, erkennbar am Geruch etc.

Die kleinsten Mengen freien, oder kohlensauren Ammoniaks lassen sich auf folgende Art nachweisen:

Versetzt man eine wässerige klare Flüssigkeit, welche eine Spur freies oder kohlensaures Ammoniak enthält, mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Mercurammoniumchlorid ($NH_2\,Hg_2\,Cl$). Ist die Lösung ausserordentlich verdünnt, so bleibt die Flüssigkeit klar; fügt man aber dann einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron hinzu, so tritt auch bei sehr weitgehender Verdünnung Trübung oder Opalescenz ein.

Gegen das Nessler'sche Reagens (vgl. §. 14 f. 2) verhalten sich die Auflösungen des freien und kohlensauren Ammoniaks wie jene der Ammoniaksalze überhaupt.

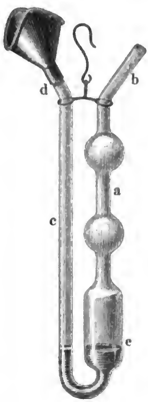
Lässt man Luft oder Dämpfe, welche nur eine Spur von freiem oder kohlensaurem Ammoniak enthalten, auf Hämatoxylinpapier (vgl. §. 14 f. 3) einwirken, oder lässt man solche Luft durch Hämatoxylinlösung streichen, so färbt sich das Papier oder die Lösung sofort röthlich bis

roth. Ebenso färbt sich Hämatoxylinpapier, in eine Lösung getaucht, welche nur Spuren von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak enthält.

Nachweis geringer Mengen von Ammoniak in der Exspirationsluft. Man benutzt dazu zweckmässig das in Fig. 39 abgebildete Instrument.

Dasselbe besteht aus einer 56 bis 58 Centimeter langen, und 1 bis $1^1/_2$ Centimeter weiten Glasröhre, die in ihrer einen Hälfte an mehreren Stellen kugelig aufgeblasen und so gebogen ist, dass der eine Arm *a* die Kugeln enthält und an seinem freien Ende *b* etwas unter einem stumpfen Winkel geneigt ist, der andere Arm *c* dagegen einzig und allein aus dem noch cylindrischen Stücke besteht, und an einem Ende *d* ein Mundstück von Blech besitzt. Dieses Instrument wird ungefähr bis *e* mit reiner concentrirter Salzsäure gefüllt, welche vorher auf einen etwaigen Ammoniakgehalt geprüft ist, und dient zur Absorption des Ammoniaks. Man lässt zu dem Ende das betreffende Individuum etwa 12 bis 15 Exspirationen mit fest angelegtem Mundstück durch das Instrument machen, entfernt es dann, giesst die Salzsäure in eine Porzellanschale, spült noch ein paar Mal mit Wasser nach, dampft im Wasserbade zur Trockne ab, übergiesst den Rückstand mit einer reinen Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss, dampft abermals ab und zieht mit einer Mischung von Aether und Weingeist aus. Bei Gegenwart von Ammoniak wird dasselbe als Platinsalmiak mit seinen charakteristischen Eigenschaften ungelöst zurückbleiben.

Fig. 39.



Ebenso aber kann man auch in den Apparat Nessler's Reagens oder eine Hämatoxylinlösung bringen, wo dann die Gegenwart von Ammoniak sich durch die bereits oben geschilderten charakteristischen Veränderungen dieser Reagentien zu erkennen geben wird.

§. 34.

Salzsäure. HCl.

Vorkommen: Bis jetzt nur im Magensafte der Menschen und der Säugethiere, sowie im Speicheldrüsensecret von Dolium Galea (Helmschnecke) nachgewiesen.

Saures, an der Luft weisse Nebel bildendes, coërcibles Gas, ausserordentlich löslich in Wasser. Die wässerige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer, raucht, wenn sehr concentrirt, an der Luft, und verliert beim Erhitzen einen grossen Theil der Säure. Sie zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen und löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf.

Gegen salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und gegen salpetersaures Quecksilberoxydul verhalten sich die wässerigen Lösungen der Salzsäure wie die Lösungen des Chlornatriums und Chlorkaliums (§§. 18, 19).

Fügt man zu Salzsäure Braunstein und erwärmt, so entwickelt sich Chlorgas, erkennbar an seiner grünlich-gelben Farbe, dem erstickenden Geruche und der bleichenden Wirkung. Bringt man nämlich einen Streifen feuchten Lackmuspapiers in das entweichende Gas, so tritt Entfärbung des ersteren ein.

§. 36.

Schwefelsäure: $(HO)_2 S_2 O_6$.

Vorkommen: Verdünnt im Speicheldrüsensecret und Magensecret von *Dolium Galea* und in den Speicheldrüsen mehrerer anderer *Gasteropoden*.

Wasserhelle, ölige, schwere Flüssigkeit, organische Substanzen verkohlend, mit Wasser unter starker Erhitzung in allen Verhältnissen mischbar. Schmeckt und reagirt stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne Rückstand.

Verdünnte Schwefelsäure löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Concentrirte Schwefelsäure löst beim Erwärmen Quecksilber und Kupfer unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Gegen Chlorbaryum, Chlorcalcium und essigsaures Bleioxyd verhält sich die verdünnte freie Schwefelsäure wie die wässerige Lösung schwefelsaurer Alkalien (vgl. §. 28).

§. 37.

Kieselerde: SiO_2.

Vorkommen: Spurenweise in der Asche des Blutes, der Galle, der Eier, des Harns, in grösserer Menge in der Asche der Haare und Vogelfedern. Hauptbestandtheil der Panzer gewisser Infusorien, namentlich der *Bacillarien*.

Wie die Kieselerde bei der Analyse derartiger Aschen zur Erscheinung kommt: weisses, sich sandig anfühlendes, geschmack- und geruchloses Pulver, völlig unschmelzbar und feuerbeständig, auch in der heissesten Löthrohrflamme. Unlöslich in Wasser und Säuren, selbst in Königswasser; wenn krystallinisch, auch unlöslich in reinen oder kohlensauren Alkalien. In beiden Formen dagegen löslich in Fluorwasserstoffsäure.

Schmilzt man Kieselerde mit 4 Theilen eines Gemenges von koh-

lensaurem Natron und kohlensaurem Kali zusammen, so entweicht Kohlensäure, und man erhält eine ruhig fliessende ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt. Behandelt man die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser, so löst sich kieselsaures Alkali zur klaren Flüssigkeit auf. Neutralisirt man diese Lösung genau mit Salzsäure, so scheidet sich Kieselsäurehydrat als gallertiger Niederschlag aus, der sich in überschüssiger Salzsäure leicht löst. War die Lösung sehr verdünnt, so kann durch Salzsäure leicht kein Niederschlag entstehen. Dampft man aber die Lösung zur vollkommenen Trockne ein, erhitzt den Rückstand, bis alle überschüssige Salzsäure entfernt ist, benetzt nun wieder mit Salzsäure und kocht mit Wasser, so bleibt sämmtliche Kieselerde in Gestalt eines völlig unlöslichen, weissen Pulvers zurück.

Mengt man Kieselerde mit Flussspath, fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt, so entwickelt sich Fluorkieselgas ($SiFl_2$), erkennbar an den weissen Nebeln, dem stechenden Geruch und an der Eigenschaft, sich in Wasser geleitet unter Abscheidung gallertiger Kieselerde zu zersetzen.

Schmilzt man Kieselerde mit kohlensaurem Natron an der Oese des Platindrahtes, so entsteht in der schmelzenden Perle Aufschäumen durch die entweichende Kohlensäure, die heisse Perle ist klar, wenn die Kieselerde rein war.

Schmilzt man Kieselerde mit Phosphorsalz an der Oese des Platindrahtes, so schwimmt die in Phosphorsalz unlösliche Kieselerde in der klaren Perle als durchscheinende Masse herum (Kieselskelett).

Nachweis. Will man die Gegenwart der Kieselerde in der Asche thierischer Untersuchungsobjecte darthun, so kann man nach zwei Methoden verfahren.

1. Man erhitzt die möglichst kohlenfreie Asche in einem Kochfläschchen so lange mit Salzsäure, bis dieselbe völlig aufgeschlossen ist. Man spült dann die Flüssigkeit sammt dem Rückstande, ohne zu filtriren, in ein Porzellanschälchen, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt noch eine Zeit lang etwas stärker, lässt erkalten, benetzt den Rückstand mit wenigen Tropfen Salzsäure, lässt einige Minuten einwirken, übergiesst mit Wasser und erhitzt bis zum Kochen. War Kieselerde zugegen, so bleibt nur diese als erdiges, knirschendes, farbloses Pulver zurück.

2. Man mischt die Asche mit einem Ueberschusse von reinem kohlensaurem Natronkali und schmilzt im Platintiegel so lange, bis die geschmolzene Masse ruhig und klar fliesst. Man lässt erkalten, behandelt die Schmelze mit verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung in einer Platinschale im Sandbade zur Trockne ein und verfährt wie oben.

§. 38.

Eisenoxyd: Fe_2O_3.

Vorkommen: In der Asche des Blutes und der Blutkörperchen so reichlich, dass diese Asche davon rothbraun gefärbt erscheint; in geringer Menge in der Asche aller Gewebe, in denen Blutgefässe verlaufen. Ferner in der Asche der Haare und Vogelfedern, im Weissen und Dotter des Hühnereies, im Chylus, der Lymphe, der Galle, den Gallensteinen, im schwarzen Pigment der Choroidea, in der Milch und im Harn, in letzteren spurenweise. Pathologisch zuweilen in den Lungen von Menschen, die der Inhalation des Staubes des in den Spiegelschleifereien als Polirpulver, bei der Fabrikation der Goldschlägerhäutchen als Färbemittel benutzten *Colcothar's* (rothen Eisenoxydes) ausgesetzt sind.

Braunrothes Pulver, als Hydrat (Fe_2O_3, 3 HO) reinbraun. Vollkommen feuerbeständig, unschmelzbar, beim Erhitzen dunkler werdend. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure beim Erwärmen sich zu braungelben Flüssigkeiten lösend. Unlöslich in Wasser.

Färbt die Boraxperle in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelroth. In der Reductionsflamme geht diese Farbe in Bouteillengrün über.

Schwefelwasserstoff bewirkt in den sauren Auflösungen des Eisenoxyds eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, in der Lösung ist dann nur Eisenoxydul vorhanden.

Schwefelammonium fällt aus den vorher neutralisirten Auflösungen schwarzes Schwefeleisen (FeS), löslich in Salz- und Salpetersäure, unlöslich in überschüssigem Schwefelammonium. Bei sehr grosser Verdünnung färbt sich die Flüssigkeit anfangs schwärzlich-grün, und erst allmählich setzen sich schwarze Flocken zu Boden.

Kali, sowie Ammoniak fällen hellbraunes, flockiges Eisenoxydhydrat, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.

Ferrocyankalium bewirkt auch bei sehr bedeutender Verdünnung einen schön dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau oder Ferrocyaneisen (Fe_4Cfy_3). Derselbe ist unlöslich in Salzsäure, wird aber beim Kochen mit Kalilauge in sich lösendes Cyankalium und sich abscheidendes Eisenoxydhydrat zersetzt.

Ferridcyankalium bewirkt in Lösungen des Eisenoxyds dunklere Färbung, aber keinen Niederschlag.

Rhodankalium ruft in sauren Eisenoxydauflösungen, auch von ausserordentlicher Verdünnung, eine intensive blutrothe Färbung hervor. Ist die Lösung so verdünnt, dass sie nur minimale Spuren von Eisenoxyd enthält, so wird die röthliche Färbung doch noch deutlich, wenn man das Gefäss mit der Flüssigkeit auf ein weisses Papier stellt und von oben hindurchsieht. (Empfindlichste Reaction.)

§. 39.

Phosphorsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3, PO_5 + 4$ aq.

Vorkommen: In der Asche verschiedener drüsiger Gewebe, auch wohl in jener des Blutes angenommen.

Gelblich-weisses, erdiges Pulver, unschmelzbar, jedoch beim Erhitzen dunkler werdend. Unlöslich in Wasser, in Alkalien und in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren.

Schwefelammonium erzeugt in den sauren Auflösungen des phosphorsauren Eisenoxyds einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen (FeS), gemengt mit aus dem Reagens ausgeschiedenem Schwefel. In der Lösung ist phosphorsaures Ammoniak enthalten.

Kali und Ammoniak fällen aus den Auflösungen des phosphorsauren Eisenoxyds unverändertes phosphorsaures Eisenoxyd als gallertigen, gelblich-weissen Niederschlag.

Fügt man zu einer möglichst wenig Salzsäure enthaltenden salzsauren Lösung des phosphorsauren Eisenoxyds essigsaures Natron im Ueberschuss, so scheidet sich phosphorsaures Eisenoxyd als gelblichweisser, flockiger Niederschlag aus.

Gegen Schwefelwasserstoff, Ferrocyankalium, Ferridcyankalium und Rhodankalium, sowie gegen die Boraxperle verhält sich phosphorsaures Eisenoxyd wie Eisenoxyd.

Gegen molybdänsaures Ammoniak wie alle phosphorsauren Salze (vgl. §. 21).

Nachweis des Eisenoxyds und phosphorsauren Eisenoxyds in der Asche thierischer Untersuchungsobjecte. Von der Gegenwart des Eisenoxyds in derartigen Aschen überzeugt man sich leicht, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure behandelt, die erhaltene Lösung filtrirt, mit einigen Tropfen Salpetersäure kocht und nun die eine Parthie der Lösung mit Rhodankalium, die andere mit Ferrocyankalium prüft. Sind nur Spuren von Eisenoxyd vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit bei der Anwendung des letztgenannten Reagens blaugrün; nach einiger Zeit aber setzen sich blaue Flocken von Berlinerblau ab. Ist in der Asche ein Theil des Eisenoxyds oder sämmtliches an Phosphorsäure gebunden, so ermittelt man das phosphorsaure Eisenoxyd, indem man die salzsaure Auflösung der Asche so lange mit Ammoniak versetzt, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr vollständig verschwindet, hierauf essigsaures Ammoniak und so viel freie Essigsäure hinzufügt, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. War phosphorsaures Eisenoxyd vorhanden, so scheidet es sich als gelblich-weisser Niederschlag aus; derselbe kann abfiltrirt und nun nach Obigem näher geprüft werden. War in der Asche pyrophosphorsaurer Kalk vorhanden, so könnte der Niederschlag möglicher Weise in Essigsäure schwer löslichen pyrophosphorsauren Kalk ent-

halten. Das Filtrat von dem Niederschlage enthält das nicht an Phosphorsäure gebundene Eisenoxyd und kann darauf nach §. 38 näher geprüft werden.

§. 40.

Eisenchlorür: FeCl.

Vorkommen: Angeblich im Magensafte in Lösung enthalten.

Wasserhaltige, blassgrüne Krystalle mit 4 Aequivalenten Krystallwasser, in Wasser sehr leicht zu einer blassgrünen Flüssigkeit löslich. An der Luft unter Oxydation sich allmählich bräunlich färbend. Erhitzt unter Entwickelung von Chlorwasserstoff sich in Eisenoxyd verwandelnd.

Die wässerigen Lösungen des Eisenchlorürs zeigen gegen Reagentien nachstehendes Verhalten:

Schwefelammonium fällt schwarzes Eisensulfür (FeS), in Mineralsäuren leicht löslich, im feuchten Zustande bei Zutritt der Luft unter Oxydation sich rothbraun färbend.

Kali und Ammoniak fällen Eisenoxydulhydrat (FeO, HO) als im ersten Augenblick fast weissen, alsbald aber missfarbig braungrün, endlich rothbraun werdenden Niederschlag. Die Gegenwart nichtflüchtiger organischer Säuren, z. B. der Milchsäure, beeinträchtigt diese Fällungen.

Ferrocyankalium bewirkt einen bläulich-weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür (K, Fe_3 Cfy_2), der alsbald dunkelblau wird.

Ferridcyankalium erzeugt einen dem Berlinerblau ganz ähnlichen dunkelblauen Niederschlag von Eisenferridcyanür (Cfdy Fe_3). Gegen Salzsäure und gegen Kali verhält er sich wie Berlinerblau.

Schwefelwasserstoff, sowie Rhodankalium verhalten sich gegen chlorid- und oxydfreie Eisenchlorürlösungen negativ.

Gegen die Boraxperle verhält sich Eisenchlorür wie Eisenoxyd.

§. 41.

Manganoxyde.

Vorkommen. Meist nur in geringen Spuren als Begleiter des Eisens in thierischen Aschen. Ueber die Oxydationsstufen nichts Sicheres bekannt, meist wohl als Oxyd und als Mangansäure. Man ermittelt Spuren von Mangan — und um mehr handelt es sich bei thierischen Aschen nicht — indem man etwas der feingepulverten Asche mit 2 bis 3 Thln. kohlensauren Natrons auf Platindraht in der äusseren nichtleuchtenden Gasflamme schmilzt, oder mittelst des Löthrohrs auf einem Platinbleche in der Oxydationsflamme erhitzt. In beiden Fällen wird die Probe durch das gebildete mangansaure Natron, so lange sie heiss ist, grün, nach dem Erkalten blaugrün gefärbt erscheinen.

§. 42.

Kupferoxyd: CuO.

Vorkommen. Bestandtheil der Aschen des Blutes mehrerer niederer Thiere, verschiedener *Cancer*- und *Helixarten*, am reichlichsten in der Asche des Blutes von *Limulus Cyclops*; spurenweise und wohl von aussen in den Organismus gelangt: im Blute, der Milch, der Leber, der Galle und den Gallensteinen des Menschen, auch in den Hühnereiern. Zum Nachweise des in der Asche enthaltenen Kupferoxyds behandelt man die Asche mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt und concentrirt die Lösung durch Verdunsten.

Sind die vorhandenen Kupferoxydmengen nicht zu gering, so besitzt die concentrirte salpetersaure Lösung eine bläuliche Färbung.

Die Lösung verhält sich wie folgt:

Schwefelwasserstoff ruft bei nicht zu geringem Kupfergehalte sofort einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelkupfer hervor; war die Lösung sehr verdünnt, so entsteht zuerst nur eine bräunliche Färbung.

Kali erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen einen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der beim Stehen schon in der Kälte, rascher beim Kochen schwarz wird, indem er in Kupferoxyd übergeht. In sehr verdünnten Lösungen tritt diese Reaction nicht ein.

Ammoniak bewirkt in geringer Menge in nicht zu verdünnten Lösungen einen blaugrünen Niederschlag, der sich aber im geringsten Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer schön lasurblauen Flüssigkeit auflöst. Sind die Lösungen sehr verdünnt, so erscheint sofort lasurblaue Färbung, und auch bei ausserordentlicher Verdünnung noch eine blaue Färbung an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten. (Sehr empfindliche Reaction.)

Ferrocyankalium erzeugt bei mässiger Verdünnung einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer (Cu_2Cfy), bei sehr starker Verdünnung dagegen nur eine röthliche Färbung. (Ausserordentlich empfindliche Reaction.)

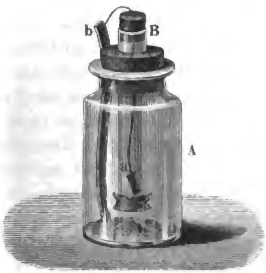
Bringt man die Lösung in einen Platintiegel oder in eine kleine Platinschale, säuert sie, falls sie nicht schon sehr sauer sein sollte, etwas an und stellt in den Tiegel und die Lösung einen blanken Eisendraht derart, dass sich Platin und Eisen ausserhalb der Flüssigkeit berühren, so schlägt sich metallisches Kupfer als deutlich rother Anflug auf die Innenfläche des Platingefässes nieder.

Noch empfindlicher wird die Reaction, wenn man die Elektrolyse mit dem in Fig. 40 abgebildeten Apparate ausführt.

In das mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllte Gefäss *A* ist mittelst eines durchbohrten Korkes die Glasröhre *B* eingesetzt, welche an

ihrem unteren Ende mit thierischer Blase oder Pergamentpapier luftdicht überbunden ist. In derselben befindet sich nahe dem Diaphragma der Platinblechstreifen *a*, an einem Platindrahte befestigt. Der letztere ist durch einen das obere Ende der Glasröhre verschliessenden Kork gesteckt und mit einem Zinkblechstreifen *b* verbunden, der in das Gefäss *A* bis nahe auf den Boden desselben eintaucht. Soll der Apparat Anwendung finden, so füllt man die auf Kupfer zu prüfende Lösung in die Glasröhre *B* (die Zersetzungszelle) und schiebt sie so weit herunter, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen nahezu in gleichem Niveau steht; man verbindet nun das obere Ende des Platindrahtes mit dem Zinkblechstreifen, wo dann der Strom beginnt. Die geringste Spur Kupfer lagert sich dann auf dem Platinbleche ab und kann nach Unterbrechung des Stromes näher geprüft werden, indem man das Platinblech in wenig verdünnte Salpetersäure legt und die erhaltene Kupferlösung mit den obigen Reagentien prüft. Es ist zweckmässig, den Strom wenigstens 12 Stunden im Gange zu erhalten.

Fig. 40.



§. 43.

Bleioxyd: PbO.

Vorkommen. Spurenweise, aber nicht constant, im Blute, in der Leber und anderen Organen des Menschen nachgewiesen, wahrscheinlich jedoch als zufällig und von aussen in den Organismus gelangt anzusehen.

Die Lösungen des Bleioxyds verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes, in Salzsäure und Alkalien unlösliches Schwefelblei: PbS. In sehr verdünnten Lösungen entsteht anfangs nur eine bräunliche Färbung.

Verdünnte Schwefelsäure fällt weisses, feinpulveriges schwefelsaures Bleioxyd. In verdünnten Lösungen erfolgt die Fällung erst nach einiger Zeit. Ueberschuss der zugesetzten Schwefelsäure ist insofern von Vortheil, als das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure noch schwerer löslich ist, als in Wasser. Noch empfindlicher wird die Reaction, wenn man die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit im Sandbade concentrirt und den Rückstand mit Weingeist übergiesst.

Chromsaures Kali bewirkt in nicht zu sehr verdünnten Bleilösungen einen gelben, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen nur aus concentrirten Bleilösungen weisses, in vielem Wasser lösliches Chlorblei.

Nachweis. Um Spuren von Blei in thierischen Untersuchungsobjecten nachzuweisen, ist die gewöhnliche Methode der Einäscherung derselben nicht geeignet, da in Folge der hohen Temperatur das reducirte Blei sich verflüchtigen könnte. Man verkohlt daher entweder solche Stoffe bei möglichst niederer Temperatur und erschöpft die Kohle, oder man zerstört die organische Substanz derselben durch chlorsaures Kali und Salzsäure. In beiden Fällen werden die filtrirten Lösungen concentrirt und der Elektrolyse entweder mittelst des in Fig. 40 abgebildeten Apparates, oder in der Weise unterworfen, dass man die Elektrolyten in den Strom von vier Grove'schen oder Bunsen'schen Elementen einschaltet. Kathode wie Anode bestehen aus Platinblechstreifen. Das Blei setzt sich an der Kathode ab. Nach Unterbrechung des Stromes wird die Kathode in verdünnte Salpetersäure gelegt, und die so erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff, verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali geprüft.

Zweite Gruppe.

Eiweissartige Stoffe. Albuminate.

§. 44.

Sie kommen im Thierreiche theils gelöst (in Wasser, zuweilen unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst, und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vor.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe etc.), und im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten Gewebe (unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen, Fasern) Theil.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in annähernd gleichen Gewichtsverhältnissen, ausserdem enthalten sie Schwefel und gewisse anorganische Salze (namentlich phosphorsauren Kalk, ob als solchen ist nicht entschieden).

Sie besitzen weder sauren noch basischen Charakter und sind nicht flüchtig.

Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst, wenn dem Lebenseinflusse entzogen, in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich (durch Kochen, Mineralsäuren, selbst Essigsäure) übergeführt werden.

Die wässerigen Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Im frischgefällten Zustande sind sie weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und stellen sich unter dem Mikroskope als ein amorphes körniges Gerinnsel dar. Im getrockneten und gereinigten Zustande sind sie gelblich, hornartig durchscheinend, zu einem gelblich-weissen Pulver zerreiblich, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren.

Von kaustischen Alkalien werden sie sämmtlich zu gesättigtgelben Flüssigkeiten gelöst (unter theilweiser Zersetzung) und daraus durch Neutralisation mit Säuren wieder gefällt. Auf Zusatz von Kupfervitriollösung nimmt die kalische Lösung eine violette Färbung an.

Concentrirte Essigsäure löst sie in der Wärme ebenfalls, Ferro- und Ferridcyankalium bewirken in der essigsauren Lösung Niederschläge.

Concentrirte Salzsäure löst sie beim Kochen zu einer violettrothen Flüssigkeit.

Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteïnsäure).

Jod bewirkt ebenfalls, aber schon in der Kälte, eine intensiv gelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskope).

Salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält, bewirkt damit eine rothe Färbung, beim Erwärmen bis auf 60 bis 100° C. (Millon).

Behandelt man feste Albuminate mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure, so färben sie sich schön dunkelblau (Fröhde).

Mit Zucker und Schwefelsäure unter dem Mikroskope behandelt, färben sie sich schön purpurviolett (Schultze).

Aus ihren wässerigen Lösungen werden die Albuminate gefällt: durch Mineralsäuren, durch Essigsäure und concentrirte Lösungen von Alkalisalzen, durch Gummi- und Dextrinlösungen, durch Alkohol, durch concentrirtes kohlensaures Kali bis fast zur Sättigung zugesetzt, durch Gerbsäure, endlich durch Metallsalze, insbesondere Bleiessig, Sublimat und Kupferlösung.

Auf dem Platinblech erhitzt, bräunen sie sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle, endlich eine grau-weisse, Kalk und Phosphorsäure nebst Spuren von anderen Salzen enthaltende Asche.

Durch trockene Destillation, oxydirende Agentien (Säuren und Alkalien), sowie durch Fäulniss entstehen aus den eiweissartigen Körpern eine Menge von Zersetzungsproducten, worunter Ameisen- und Essigsäure, Benzoësäure, Bittermandelöl, zwei krystallisirte, stickstoffhaltige Verbindungen: Leucin und Tyrosin (s. d.) u. a. m.

§. 45.

1. Albumin und seine Varietäten.

a. Serumalbumin.

Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 53,5, Wasserstoff 7,0, Stickstoff 15,5, Sauerstoff 22,4, Schwefel 1,6.

Das Serumalbumin ist einer der verbreitetsten Körper im Thierreiche, und findet sich namentlich als beständiger und wesentlicher Bestandtheil aller sogenannten Ernährungsflüssigkeiten: so im Blute, Chylus und in der Lymphe, dem Colostrum, der Milch, in allen serösen Flüssigkeiten, in den Flüssigkeiten des Fleisches und Zellgewebes, den Graaf'schen Bläschen, in der Amniosflüssigkeit u. s. w., pathologisch in Transsudaten, im Eiter, pathologisch nicht selten im Harn etc.

Das Serumalbumin findet sich in den genannten Flüssigkeiten und Organen aufgelöst, und zwar in Wasser. Seine Auflösung scheint aber keineswegs durch das Wasser allein vermittelt zu werden, sondern mehr oder weniger von einem gewissen Salzgehalte des Wassers und namentlich von etwas freiem Alkali abzuhängen.

Die concentrirten Lösungen des Serumalbumins sind klebrig, und schwach opalisirend mit weisslicher Fluorescenz. Die specifische Drehung der neutralen wässerigen Lösung ist — 56° für gelbes Licht.

Wird eine Serumalbuminlösung in einer Proberöhre über der Weingeist- oder Gaslampe erwärmt, so beginnt sie, noch unter dem Kochpunkte des Wassers, sich zu trüben, und zwar beginnt die Trübung an der Oberfläche der Flüssigkeit und pflanzt sich nach abwärts fort; bald darauf entsteht ein flockiges, bei reinen Serumalbuminlösungen weisses, sonst mehr oder weniger gefärbtes Coagulum, indem das Serumalbumin durch Erhitzen in die unlösliche Modification übergeführt wird, oder, mit anderen Worten, indem es gerinnt. War die Lösung sehr concentrirt, so gesteht dieselbe völlig zu einer compacten Masse, war sie dagegen sehr verdünnt, so erfolgt nur eine mehr oder minder starke Trübung, und auch diese erst gegen den Kochpunkt. Nach längerem Kochen und nachherigem Stehenlassen der trüben Flüssigkeit setzen sich aber bisweilen dennoch deutliche Gerinnsel ab. Reagirt die Lösung alkalisch, so erfolgt in der Hitze nicht selten nur eine unbedeutende Trübung, und der grösste Theil des Serumalbumins bleibt gelöst. Setzt man aber vor dem Erhitzen so viel Essigsäure zu, dass das Alkali neutralisirt wird, und erhitzt dann, so erfolgt die Ausscheidung des Serumalbumins vollständig und grobflockig. Man vermeide jedoch sorgfältig einen Ueberschuss der Säure, indem sonst die Gerinnung gar nicht eintritt, da das Albumin mittelst der freien Essigsäure dann auch beim Kochen gelöst bleibt.
Das durch Kochen entstehende Coagulum ist unlöslich in Wasser, unl

lich in Alkohol, Aether, und unlöslich in verdünnten Säuren in der Kälte. In der Wärme, nach längerem Kochen, wird es von Essigsäure, und namentlich von Salzsäure, von letzterer mit rothblauer Farbe aufgelöst.

Die Coagulation des Serumalbumins aus Blutserum und aus Transsudaten erfolgt bei + 72° bis + 73° C., der Coagulationspunkt der Lösungen wird aber durch Zusatz von sehr verdünnter Phosphorsäure, Essigsäure, von Chlornatrium und anderen neutralen Alkalisalzen erniedrigt, durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron dagegen erhöht. Aus diesem Grunde coagulirt das Serumalbumin aus albuminhaltigen Harnen, wenn dieselben sauer reagiren, meist schon unter + 70° bis + 60°.

Mässig verdünnte Salpetersäure bewirkt in Serumalbuminlösungen, in nicht zu geringer Menge zugesetzt, unter allen Umständen einen weissen Niederschlag von salpetersaurem Albumin, welcher in viel Salpetersäure und in überschüssigem Wasser löslich ist.

Pyro- und Metaphosphorsäure, Schwefel- und Salzsäure bewirken in nicht zu verdünntem Zustande und nicht zu geringer Menge angewandt, ebenfalls Niederschläge. Der durch concentrirte Salzsäure entstandene Niederschlag löst sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Kohlensäure, ferner organische Säuren, namentlich Essigsäure und Weinsäure, bewirken in wässerigen Serumalbuminlösungen keine Fällung. Bei höherer Temperatur dagegen und im concentrirten Zustande bewirken sie mit Ausnahme der Kohlensäure eine Vergrösserung der linksseitigen Polarisation (von — 56° auf — 71°) und weissliche Trübung. Dreibasische Phosphorsäure verhält sich ähnlich.

Alkohol in nicht zu geringer Menge zugesetzt, fällt Serumalbuminlösungen; die Fällung löst sich, vom Alkohol sofort abgegossen, in Wasser wieder auf. Längere Zeit unter Alkohol, wird sie theilweise und endlich gänzlich in die unlösliche Modification verwandelt.

Aether dagegen bewirkt beim Schütteln keine Fällung.

Aetzammoniak wirkt auf Serumalbuminlösungen verändernd ein unter Abnahme der linksseitigen Circumpolarisation; das dabei entstehende Albuminat wird gefällt, wenn die Lösung genau neutralisirt wird.

Sehr concentrirte Lösungen von Serumalbumin, tropfenweise in concentrirte Kalilauge gegossen, erstarren zu einer Gallerte von Kalialbuminat, welches, in Wasser gelöst, durch Essigsäure fällbar ist.

Gerbsäuren bewirken in wässerigen Serumalbuminlösungen Fällungen.

Die meisten Metallsalze (Kupfer, Blei, Quecksilber etc. etc.) schlagen das Serumalbumin nieder, und zwar so, dass im Niederschlage entweder die Verbindung eines basischen Salzes mit Albumin, oder ein Gemenge zweier Verbindungen enthalten ist, von denen die eine die Säure mit Serumalbumin, die andere die Basis mit Serumalbumin als Bestandtheile zu erkennen giebt. Auf der Unlöslichkeit der meisten dieser Verbin-

dungen beruht die Wirksamkeit des Eiweisses als Gegengift bei Vergiftungen mit Metallsalzen (z. B. Sublimat).

Was das Verhalten des geronnenen Serumalbumins im getrockneten Zustande anlangt, so gilt davon ganz genau das, was sich über das Verhalten der getrockneten eiweissartigen Körper im Allgemeinen weiter oben angegeben findet.

Das lösliche Serumalbumin erhält man verhältnissmässig noch am reinsten durch Dialyse. Man bringt Blutserum oder seröse albuminhaltige Transsudate auf den Dialysator (vgl. §. 7), und lässt so lange mit gewechseltem Wasser diffundiren, bis das Wasser im äusseren Gefässe nur noch schwache Reaction auf Chlormetalle giebt. Die auf dem Dialysator zurückgebliebene, nun beinahe salzfreie Albuminlösung wird im Vacuo über Schwefelsäure, oder bei einer + 40° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne abgedampft. So dargestellt, löst sich das Serumalbumin in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit.

b. Eieralbumin.

Diese Modification des Albumins ist im Weissen der Vogeleier enthalten: dem Albumen oder Eiweisse. Dasselbe ist eine concentrirte Auflösung von Albumin, eingeschlossen, ähnlich wie der humor vitreus des Auges, in Zellen oder fächerige Räume, deren Wandungen ein äusserst zartes Gewebe darstellen. Wird das Eiweiss mit Wasser verdünnt und innig damit gemengt (durch Schütteln etc.), so fällt eine häutig flockige, weisse Masse zu Boden, eben jenes die genannten Zellwandungen bildende Häutchen.

Die wässerigen Lösungen des Eieralbumins geben im Polarisationsapparate die specifische Drehung — 35,5° für gelbes Licht, lenken daher bedeutend weniger ab, wie jene des Serumalbumins.

Durch wenig Salzsäure werden die Lösungen des Eieralbumins nicht gefällt; im Ueberschuss zugesetzt, giebt Salzsäure ein in concentrirter Salzsäure schwer lösliches Coagulum, welches auch in Wasser und neutralen Salzlösungen nur schwierig löslich ist.

Aether bewirkt beim Schütteln mit Eieralbuminlösungen Fällung, während Serumalbuminlösungen dadurch nicht gefällt werden.

In sauren Lösungen des Eieralbumins bewirken Dextrin und arabisches Gummi Niederschläge, letzteres aber nur dann, wenn wenig zugesetzt wird.

Injicirt man Eieralbuminlösungen in die Venen, oder unter die Haut von Hunden oder Kaninchen, so geht dieses Albumin unverändert in den Harn über, während Serumalbumin nicht übergeht.

Im Uebrigen verhalten sich die Lösungen des Eieralbumins denen des Serumalbumins gleich.

Als Modificationen des Albumins sind weiterhin anzusehen:

c. Paralbumin.

Im Inhalte hydropischer Ovarien nachgewiesen.

Das Paralbumin wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in körnigen Flocken gefällt; diese lösen sich in Wasser bei 35° C. in wenigen Stunden wieder auf, und geben dieselben Reactionen wie der vorher gelöste Körper.

Beim Kochen einer Lösung, welche Paralbumin enthält, entsteht schwache Trübung; bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zu der kochenden Flüssigkeit trübt sie sich stark, und es bilden sich Flocken, die Flüssigkeit bleibt aber trübe und lässt sich nicht klar filtriren. In der Kälte ist Essigsäure ohne Einwirkung.

Salpetersäure giebt in der Lösung eine reichliche, im Ueberschuss der Säure unlösliche Fällung, Salzsäure nur im Ueberschuss zugesetzt eine Trübung, Kohlensäure reichliche flockige Fällung, Ferrocyankalium bewirkt in der durch Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag. Chromsäure, Quecksilberchlorid, basisch-essigsaures Bleioxyd und Gallustinctur geben starke Fällungen.

d. Metalbumin

nennt man eine andere eiweissartige Substanz, welche einmal in einer durch Paracentese erhaltenen Flüssigkeit aufgefunden wurde. Die Flüssigkeit war schleimig-zähe; in der verdünnten Flüssigkeit brachte Salzsäure oder Essigsäure keine Veränderung hervor; Ferrocyankalium gab in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung weder Trübung noch Fällung, in der mit Salzsäure angesäuerten nur langsam eine Trübung ohne Niederschlag; Chromsäure gab erst nach einiger Zeit ein gelbes Coagulum; Quecksilberchlorid und Gallustinctur gaben reichliche Fällungen. Das durch Weingeist in der nicht verdünnten Flüssigkeit hervorgebrachte faserige Coagulum löste sich bei Digestion mit destillirtem Wasser vollständig auf. Bei dem Sieden der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit wurde dieselbe getrübt; bei Zusatz von Essigsäure während des Kochens trat nur Trübung, aber keine flockige Coagulation ein.

Das Metalbumin unterscheidet sich vom Serumalbumin durch die Löslichkeit des durch Alkohol erzeugten Niederschlages in Wasser; von dem Serumalbumin und dem Paralbumin dadurch, dass es durch Essigsäure und Ferrocyankalium nicht gefällt wird; von dem weiter unten abzuhandelnden Mucin endlich dadurch, dass es durch Essigsäure nicht gefällt wird.

Nachweis des Serumalbumins in thierischen Flüssigkeiten. Vorsichtsmaassregeln dabei. Wenn man in einer thierischen Flüssigkeit Albumin vermuthet und dasselbe nachweisen will, so überzeuge man sich vor allem von der Reaction der Flüssigkeit auf Pflanzenpapier. Sodann füllt man mit der fraglichen Flüssigkeit eine Proberöhre ungefähr

bis zur Hälfte, und erhitzt dieselbe über der einfachen Gas- oder Weingeistlampe. Reagirt die Flüssigkeit mässig sauer, so wird, wenn Albumin zugegen ist, jedenfalls noch unter dem Kochpunkte des Wassers sich eine Trübung (von der Oberfläche beginnend) zeigen, und bald darauf das bereits oben näher beschriebene Coagulum entstehen; reagirt die Flüssigkeit dagegen sehr sauer oder alkalisch, so geschieht es nicht selten, dass statt einer vollständigen Gerinnung des Albumins nur eine milchige oder opalisirende Trübung eintritt. Reagirt die Flüssigkeit sehr sauer, so stumpfe man die freie Säure ab, setze eine Lösung von schwefelsaurem Natron, Salmiak oder anderen Alkalineutralsalzen zu und koche. Reagirt dagegen die Flüssigkeit alkalisch, so neutralisire man eine Probe der Flüssigkeit mit einem Tröpfchen Essigsäure (wobei jeder Ueberschuss sorgfältigst zu vermeiden ist) und erhitze alsdann zum Kochen. In beiden Fällen kann auch eine sehr gesättigte Salmiaklösung die Fällbarkeit in der Hitze hervorrufen. In manchen Flüssigkeiten, namentlich im Harn, entsteht zuweilen durch Kochen ein Niederschlag, der sich äusserlich von geronnenem Albumin kaum unterscheidet; dessenungeachtet enthält er keine Spur von Albumin, sondern besteht aus phosphorsauren Erden (phosphorsaurem Kalk, Magnesia und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia), die bei sehr schwach saurer oder neutraler Reaction der Flüssigkeit durch das Kochen leicht abgeschieden werden. In solchen Fällen lässt sich jeder Zweifel dadurch beseitigen, dass man der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, einige Tropfen verdünnter Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure zusetzt und umschüttelt: besteht der Niederschlag aus Phosphaten, so wird er sich alsbald auflösen und die Flüssigkeit klar werden, besteht er dagegen aus Albumincoagulum, so wird er sich nicht auflösen.

Wenn man thierische Flüssigkeiten auf Albumingehalt prüft, soll man sich nie darauf beschränken, die Flüssigkeit in der soeben angedeuteten Weise zu erhitzen, da namentlich bei Mangel an Uebung (z. B. wenn beim Neutralisiren zu viel Essigsäure zugesetzt wird) die Reaction im Stiche lassen kann; es ist vielmehr zweckmässig, zu einer anderen Probe der Flüssigkeit tropfenweise verdünnte Salpetersäure zu setzen: ist Albumin zugegen, so wird ein weisser Niederschlag entstehen, der in vielem Wasser löslich ist.

Zur weiteren Bestätigung kann man endlich noch Gerbsäure und Sublimatlösung der Flüssigkeit zusetzen, wodurch, wenn Albumin zugegen ist, starke Niederschläge entstehen.

§. 46.

2. Faserstoff und faserstoffähnliche Albuminate.

a. Blutfaserstoff. Fibrin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 52,7, Wasserstoff 6,9, Stickstoff 15,4, Schwefel 1,2, Sauerstoff 23,8.

Aus dem Blute, aus dem Chylus, der Lymphe, und pathologisch aus einigen serösen Transsudaten scheidet sich, wenn die genannten Flüssigkeiten dem Bereiche des lebenden Organismus entzogen werden, ein Stoff aus, welchen wir Faserstoff nennen. (Gerinnung des Blutes.)

Der spontan geronnene Faserstoff stellt im feuchten, frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weisse, festweiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt derselbe alle den getrockneten eiweissartigen Körpern überhaupt zukommenden Eigenschaften, und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern dieser Gruppe durchaus nicht unterscheiden.

Der feuchte, frischgeronnene Faserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter, als andere eiweissartige Körper, und quillt in salzsäurehaltigem Wasser stark zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen.

In gewissen Salzen mit alkalischer Basis ist der frischgeronnene Faserstoff einigermaassen auflöslich, namentlich in Salpeterlösung, doch bedarf es dazu längerer Zeit, und einer während der ganzen Dauer des Versuchs gleichmässigen Temperatur von 30 bis 40° C., die am leichtesten in einer Brütmaschine zu erzielen ist.

Die so erhaltene Lösung ist etwas schleimig und gerinnt durch Kochen, sie unterscheidet sich aber vom Albumin dadurch, dass sie durch Essigsäure gefällt wird.

Wird Faserstoff im feuchten Zustande in einem verschliessbaren Gefässe mit Wasser übergossen, und mehrere Wochen an einem warmen Orte sich selbst überlassen, so verwandelt er sich zum Theil in lösliches Albumin, oder doch jedenfalls in einen Körper, der gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung mit dem Albumin zeigt.

In Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich der Faserstoff unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas.

Man erhält den Faserstoff am besten rein, indem man Blut (Menschen- oder Ochsenblut) gleich nach dem Ausfliessen aus der Ader mit einem Quirl oder Glasstabe so lange schlägt, bis die Ausscheidung des Faserstoffs erfolgt ist, welcher sich in Fasern und Flocken gewöhnlich an den Quirl oder Glasstab anhängt. Der so ausgeschiedene Faserstoff, welcher noch viel Blutkörperchen enthält, wird in ein Leinwandsäckchen gebunden, und darin unter Wasser so lange ausgeknetet, bis er ganz farblos geworden ist. Dann wird er bei 110° C. getrocknet, gepulvert und mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether vollständig erschöpft.

Nachweis des Faserstoffs. Soll ermittelt werden, ob ein aus Flüssigkeiten ausgeschiedener Körper Faserstoff ist, so wird man, wenn man sich an die Unmöglichkeit der Unterscheidung der einzelnen Glieder dieser Gruppe im geronnenen Zustande erinnert, einsehen, dass eine Untersuchung wohl wird ermitteln können, ob der Körper zu den eiweiss-

artigen gehört, nicht aber, ob er gerade Faserstoff ist. In solchen Fällen kann übrigens auch die mikroskopische Untersuchung einigen Aufschluss geben. Lehrt dieselbe, dass der fragliche Körper nicht histologisch organisirt, sondern amorph ist, und hat die chemische Untersuchung die Gegenwart eines eiweissartigen Körpers ergeben, so wende man Salpeterlösung an. Löst sich der Körper unter den angegebenen Erscheinungen darin auf, und zeigt die Lösung die oben erwähnten Eigenschaften, so hat man Grund, mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Faserstoff zu schliessen. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass nicht jeder Faserstoff die Eigenschaft, in Salpeterwasser löslich zu sein, besitzt, und dass aller und jeder Faserstoff dieselbe verliert, wenn er längere Zeit an der Luft gelegen hat. — Man nehme zur Lösung 3 Thle. Salpeter auf 50 Thle. Wasser.

Das einzige sichere Charakteristikum des Faserstoffs ist seine freiwillige Gerinnung.

b. Muskelfibrin. Syntonin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 54,06, Wasserstoff 7,28, Stickstoff 16,05, Schwefel 1,11, Sauerstoff 21,50.

Das Muskelfibrin oder auch wohl Syntonin (von συντείνειν) wird aus der Muskelfaser der quergestreiften Muskeln, aber auch aus den sogenannten glatten Muskeln des Magens, Darmcanals und der Harnblase, und aus allen contractilen Geweben, in denen die contractilen Faserzellen nachgewiesen werden können, erhalten, kann jedoch ferner aus anderen Albuminaten durch Kochen mit starker Salzsäure erhalten werden, und ist eines der ersten Producte der Magenverdauung der Albuminate.

Das Syntonin stellt im feuchten Zustande eine cohärente, etwas elastische, schneeweisse Masse dar, welche sich vom Filter in ganzen Platten oder Häuten abziehen lässt, und in Kalkwasser sowie in verdünnten Alkalien sehr leicht löslich ist.

Aus der Auflösung in Kalkwasser gerinnt das Syntonin beim Kochen wie Albumin; aus dieser Auflösung, sowie aus der Lösung in Alkalien wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

In einer mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali quillt das Syntonin auf, wird gallertartig durchscheinend, löst sich aber nicht auf.

Setzt man zu den alkalischen Lösungen des Syntonins Chlorcalcium oder schwefelsaure Magnesia, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, wohl aber, wenn das Gemisch gekocht wird; hat man dagegen die alkalische Lösung vorher gekocht, so bringen die Lösungen von Chlorcalcium und schwefelsaurer Magnesia sogleich einen flockigen Niederschlag hervor.

Salpetersäure bewirkt in alkalischen Auflösungen des Syntonins einen weissen, flockigen Niederschlag.

Chromsäure bewirkt in sauren, sowie in alkalischen Auflösungen Fällung.

Salzsäurehaltiges Wasser von $^1/_{10}$ Proc. Säuregehalt löst das Syntonin vollkommen auf, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Lösung gerinnt bei der Neutralisation zu einem dicken, weissen, gallertartigen Brei, der sich in überschüssigen Alkalien leicht löst; Kochsalz und andere Salzlösungen bewirken darin ein Gerinnsel, welches sich auf Zusatz von vielem Wasser löst.

Die Lösung in sehr verdünnter Salzsäure giebt die specifische Drehung — 72° für gelbes Licht.

In Salpeterwasser (6 Thle. KO, NO_5 auf 100 Thle. Wasser) ist Syntonin nicht löslich.

Syntonin zersetzt Wasserstoffsuperoxyd nicht.

Darstellung. Möglichst fettarmes Fleisch wird sehr fein zerschnitten, mit Wasser wiederholt angerührt und ausgepresst, bis die ablaufende Flüssigkeit keine saure Reaction und beim Kochen keine Trübung mehr zeigt. Die so ausgewaschene Fleischmasse wird dann mit Wasser angerührt, dem $^1/_{100}$ Salzsäure zugesetzt ist. Die filtrirte Flüssigkeit giebt bei der Neutralisation der Säure eine anfangs nur opalisirende Gallerte, so dass die ganze Flüssigkeit wie frisch erstarrter Leim zittert, allmählich aber setzt sich das Syntonin in weissen, noch halbdurchscheinenden Flocken zu Boden, welche von der überstehenden Masse getrennt und gut ausgewaschen werden. In ähnlicher Weise kann es aus Blutfibrin und aus Serumalbumin dargestellt werden.

Nachweis. Das Syntonin charakterisirt sich vorzugsweise durch sein Verhalten gegen salzsäurehaltiges Wasser, Salpeterwasser, Kalkwasser und kohlensaures Kali. Wenn es sich um seinen Nachweis in irgend einem thierischen Gewebe handelt, so ist der eben beschriebene Weg seiner Darstellung einzuschlagen, und die auf solche Weise gewonnene, noch feuchte Substanz in ihrem Verhalten gegen Kalkwasser, Salpeterwasser und kohlensaures Kali zu prüfen. Vorerst hat man sich aber darüber zu vergewissern, dass man es mit einem organischen eiweissartigen Körper zu thun hat.

Parasyntonin. Diese Modification des Syntonins wurde in einer durch Thoracocentese entleerten Flüssigkeit aufgefunden. Dieselbe gerann alsbald nach der Entleerung zu einer zitternden Gallerte, allmählich aber setzte sich das Parasyntonin als feinkörniges Gerinnsel zu Boden. Das Parasyntonin stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem Syntonin überein, löst sich aber nicht in Kalkwasser und nur schwierig in verdünnten Alkalien.

c. Myosin.

Dieses Albuminat ist, wie W. Kühne zeigte, ein Bestandtheil des Muskelplasma's und scheidet sich aus diesem unter ganz ähnlichen Bedingungen aus wie das Fibrin aus dem Blutplasma. Auch im Eiter, im Axencylinder und im Protoplasma soll Myosin enthalten sein.

Das Myosin stellt ein dem Fibrin auch äusserlich nicht unähnliches

Gerinnsel dar, ist aber stets gallertig und wird durch Schlagen flockig, aber niemals faserig; auch ist es durchsichtiger.

Die Ausscheidung des Myosins aus dem Plasma wird verhindert durch Kälte, über 0° erfolgt sie langsam, bei 40° sehr rasch.

Verdünnt man das Blutplasma mit kaltem Wasser, so erfolgt die Gerinnung des Myosins sofort.

Auch sehr verdünnte Säuren, sowie Kochsalzlösungen von 10 bis 20 Proc. Salzgehalt scheiden das Myosin aus dem Plasma aus.

Eiskalte Salzlösungen von 5 bis 7 Proc. Salzgehalt bewirken keine Gerinnung des Myosins.

Das Myosin ist, einmal abgeschieden, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in verdünnten Kochsalzlösungen. Aus den letzteren Lösungen wird es durch gepulvertes Kochsalz im Ueberschuss wieder abgeschieden, ebenso durch verdünnte Säuren und durch viel Wasser.

Die Lösungen sind schleimig trübe und scheiden beim Erwärmen ein grobflockiges Coagulum aus, welches nicht mehr Myosin ist und sich namentlich nicht mehr in Kochsalzlösungen löst. Auch durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen gefällt.

Wasserstoffsuperoxyd wird unter lebhafter Sauerstoffentwickelung durch Myosin ebenso rasch zersetzt, wie durch Fibrin.

Das Myosin löst sich auch in verdünnten Säuren und in Alkalien auf.

Die Lösungen aber in verdünnten Säuren enthalten kein Myosin mehr, sondern Syntonin, und ebenso geht das Myosin auch durch die Lösung in Alkalien chemische Veränderungen ein.

Darstellung. Man erhält das Myosin auf eine ziemlich umständliche Weise aus dem Muskelplasma der Froschmuskeln. Man lässt die getödteten Thiere verbluten, spritzt dann durch die Aorta eine halbprocentige Kochsalzlösung ein, bis die Flüssigkeit aus den Venen ungefärbt abläuft, schneidet hierauf die Muskeln so ab, dass sie möglichst nur an den Sehnen verletzt werden, spült sie mit einer auf 0° abgekühlten Salzlösung ab und lässt sie so, in einer Hülle von dünnem Leinen zusammengeballt, bei einer Temperatur von — 7° C. gefrieren. Die festgefrorenen Muskeln werden mit abgekühlten Messern und unter fortwährender, starker Abkühlung in Scheiben geschnitten, dann in stark abgekühlten Mörsern zerstampft, hierauf, in starkes Leinen geschnürt, in der Zimmerwärme mittelst einer kräftigen Presse ausgepresst. Das ablaufende Plasma, durch mit eiskalter Salzlösung benetzte Papierfilter filtrirt: eine schwach gelblich opalisirende, nicht fadenziehende, deutlich alkalisch reagirende Flüssigkeit, in destillirtes Wasser eingetropft, scheidet sofort das Myosin in kugeligen Massen aus, die nicht zusammenkleben und sehr leicht mit Wasser auszuwaschen sind.

Diese Methode der Darstellung ist nicht allein höchst umständlich, sondern setzt auch grosse Gewandtheit, möglichst rasches Arbeiten und Winterkälte voraus. Sie ist aber interessant, weil sie zugleich demonstrirt,

dass das Myosin in der That im Muskelplasma enthalten ist. Einfacher ist nachstehendes Verfahren:

Fleisch beliebiger Thiere, sehr fein zerhackt, wird mit Wasser sorgfältig ausgelaugt, mit festem Kochsalz zu einem feinen Schlamme zerrieben und so weit verdünnt, dass der Gehalt der Flüssigkeit an Kochsalz gleich 10 Proc. ist. Man lässt den Brei etwa 24 Stunden stehen, presst dann durch Leinen und filtrirt hierauf unter Anwendung des in Fig. 2 abgebildeten, dort erläuterten Apparates oder mittelst der Wasserluftpumpe durch Papier. Die gelbliche Lösung mit Wasser versetzt, scheidet sofort Myosin aus.

§. 47.

3. Caseïn und ähnliche Albuminate.

a. Caseïn. Käsestoff.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 53,83, Wasserstoff 7,15, Stickstoff 15,65, Schwefel 0,84, Sauerstoff 22,53.

Der Käsestoff findet sich in der Milch aller Säugethiere. In neuerer Zeit wurde die Gegenwart eines mit dem Caseïn, wenn nicht identischen, doch mindestens sehr verwandten eiweissartigen Körpers ermittelt: im Eidotter, im Blutserum, im Chylus, im Eierweiss, im Eiter, in der Fleischflüssigkeit, in serösen Transsudaten, im Gehirn, im Linsengewebe, im Interstitialsafte der mittleren Arterienhaut, des Zellgewebes und des Nackenbandes, in allen contractilen Geweben, welche contractile Faserzellen enthalten, endlich in der Allantois (Kalialbuminat und Natriumalbuminat).

In frischer Milch findet sich der Käsestoff aufgelöst und zwar in Verbindung mit Alkali. In der That reagiren reine Caseïnlösungen alkalisch, und geben eine alkalisch reagirende Asche, während das geronnene (durch Säuren seines Alkalis beraubte) Caseïn eine neutrale Asche giebt.

Das Verhalten des Caseïns, so wie es in der abgerahmten Milch enthalten ist, ist nachstehendes:

Wird abgerahmte Milch rasch zum Kochen erhitzt, so erfolgt keine erhebliche Gerinnung; wird dieselbe dagegen in der Luft zugänglichen Gefässen abgedampft, so bildet sich an der Oberfläche eine Haut, die, wenn sie weggezogen und entfernt wird, sich immer wieder erneuert. Diese weisse zähe Haut besteht aus unlöslich gewordenem Caseïn (Milchhaut).

Mineralsäuren: Salzsäure, Schwefelsäure etc., bewirken in abgerahmter Milch einen Niederschlag. Neutralisirt man mit Alkalien, so löst sich der gebildete Niederschlag wieder auf.

Essigsäure und Milchsäure scheiden das Caseïn aus abgerahmter Milch aus. In einem Ueberschuss von Essigsäure löst sich der Niederschlag auf, und in der essigsauren Lösung bewirken Ferro- und Ferridcyankalium Niederschläge.

Metallsalze verhalten sich gegen Caseïnlösungen gerade so wie gegen Albuminlösungen.

Wird Chlorcalciumlösung zu abgerahmter Milch gesetzt, und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so wird das Caseïn ausgeschieden. Schwefelsaure Magnesia verhält sich ebenso.

Wird endlich abgerahmte Milch mit frischem Labmagen (der vierte oder eigentliche Kälbermagen) bei 40° C. digerirt, so fällt das Caseïn vollkommen in coagulirtem Zustande nieder.

Die Lösungen des Caseïns lenken den polarisirten Lichtstrahl stärker nach links ab, als die Albumine. Die specifische Drehung des Caseïns der Milch beträgt in schwach alkalischer Lösung — 76° für gelbes Licht.

b. Kalialbuminat. Natronalbuminat.

Wir verstehen unter dieser Bezeichnung in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten und Geweben vorkommende, aber auch künstlich darstellbare eiweissartige Körper, welche in ihrem Verhalten die grösste Uebereinstimmung mit jenem des Caseïns der Milch zeigen.

Darstellung. Reines Kalialbuminat erhält man am besten aus Eierweiss. Man zerschneidet dasselbe mit der Scheere und schüttelt es so lange in lufthaltigen Gefässen, bis die Membranrudimente mit dem Schaum sich an die Oberfläche begeben haben. Man colirt nun durch Leinen und versetzt mit concentrirter Kalilauge, bis sich alles in eine feste Gallerte verwandelt hat. Dieselbe wird in kleine Stücke zerschnitten und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Stücke an den äusseren Kanten undurchsichtig und milchweiss werden und zugleich eine nur schwache, aber noch deutliche alkalische Reaction zeigen.

So dargestellt, löst sich das Kalialbuminat in siedendem Wasser zu einer schwach alkalischen, beim Erkalten klar bleibenden Lösung, die durch Alkohol nicht getrübt wird. Auch in siedendem Alkohol ist es, so dargestellt, löslich.

Die wässerige Lösung des reinen Kalialbuminats wird durch Kohlensäure gefällt.

Essigsäure, Milchsäure, Phosphorsäure, Salzsäure genau bis zur Neutralisation zugesetzt, fällen aus der Lösung reines Albumin. Ein Ueberschuss der Säure löst den Niederschlag sofort wieder auf, abermaliges Neutralisiren mit Kali macht ihn sofort sich wieder ausscheiden.

Der Niederschlag, sofort nach der Fällung mit sehr verdünnter Salzsäure gelöst, geht in der Lösung rasch in Syntonin über. Hat derselbe jedoch einige Zeit unter Wasser gestanden, so wird er für verdünnte Mineralsäuren schwer löslich und geht erst beim Erwärmen mit letzteren auf 60° C. in Syntonin über.

Setzt man zur alkoholischen Lösung des Kalialbuminats Aether und schüttelt, so erhält man ein Coagulum, welches, so lange es nicht getrocknet wurde, sich in siedendem Wasser und Alkohol auflöst.

Dieses Verhalten des Kalialbuminats wird modificirt durch gleichzeitige Anwesenheit von phosphorsaurem Kali der Formel $(KO)_2 HO, PO_5$, wenn ausserdem noch eine organische Säure, wie Milchsäure, Essigsäure, zugegen ist, oder wenn eine solche Säure unter gewissen Bedingungen sich gleichzeitig bilden kann. Indem dann das phosphorsaure Kali der Formel $(KO)_2 HO, PO_5$ ein Atom Kalium an die organische Säure abgiebt, wird es unter Eintritt von Wasserstoff zu saurem phosphorsaurem Kali

$$(KO)_2\ HO, PO_5 + C_6 H_6 O_6 = C_6 H_5 KO_6 + KO\ .\ (HO)_2\ .\ PO_5,$$

in welchem das Kaliumalbuminat löslich ist. Wird aber diese Lösung auf + 35° bis + 40° C. erwärmt, so setzt sich das letztere in sich ausscheidendes Albumin und basisches Phosphat wieder um.

Reicht die Menge der vorhandenen organischen Säure gerade hin, das basische Phosphat in das saure zu verwandeln, so bewirkt nun der geringste Ueberschuss von Säure nicht allein, sondern auch Einleiten von Kohlensäure, Fällung.

Da in der Milch neben phosphorsaurem Kali auch Milchzucker und Fett enthalten sind, so würde sich hieraus das von jenem des reinen Kalialbuminats abweichende Verhalten des Caseïns der Milch zur Genüge erklären, und bliebe als Eigenthümlichkeit nur noch die lange Zeit für charakteristisch gehaltene Gerinnung des Caseïns durch Lab. Wenn man aber dem Kalialbuminat etwas Milchzucker und eine Spur öliges Fett zusetzt, so bewirkt Lab eine der Milchgerinnung ganz ähnliche Coagulation bei + 30° bis + 40°. Es scheint daher, dass Lab einfach nur durch Beschleunigung der Spaltung des Milchzuckers, d. h. der Säuerung, wirksam sei. Trotz alledem aber sprechen gegen die völlige Identität des Kalialbuminats und des Caseïns zwei neuerlichst ermittelte Thatsachen: Die Thatsache, dass Kalialbuminatlösungen durch Thon (vergl. §. 3, S. 13) filtrirt werden können, während bei gleicher Behandlung der Milch Caseïn nicht in das Filtrat eingeht, sodann, dass Zusatz von kohlensauren Alkalien zur Milch Gerinnung des Caseïns durch Erhitzen bewirkt, während ein solcher Zusatz zu Kalialbuminatlösungen eine Gerinnung derartiger Lösungen weder in der Kälte, noch in der Wärme zur Folge hat.

c. Paraglobulin. Fibrinoplastische Substanz. Krystallin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 54,5, Wasserstoff 6,9, Stickstoff 16,5, Schwefel 1,2, Sauerstoff 20,9.

Dieser eiweissartige Stoff findet sich als wesentlicher Bestandtheil des Blutes, und zwar im Plasma und im Serum; er ist im Blutkörperchenstroma enthalten und findet sich ferner im Chylus, im Eiter, in serösen Transsudaten (meist nur spurenweise), endlich in den Zellen der Krystalllinse, woher er auch den Namen Krystallin erhalten hat. Man hat ihn früher auch Blutcaseïn genannt, weil man ihn mit dem Caseïn für identisch hielt.

Wird Paraglobulinlösung stark mit Wasser verdünnt, und hierauf Kohlensäure eingeleitet, so stellt sich bald milchige Trübung ein, kurz darauf aber setzt sich ein leichter flockiger Niederschlag von Paraglobulin

zu Boden. Aehnlich wirkt Zusatz einer Spur verdünnter Essigsäure zur mit Wasser stark verdünnten Lösung.

So gefällt, ist das Paraglobulin unlöslich in destillirtem, luftfreiem Wasser, löst sich aber beim Schütteln mit Wasser und Luft, so wie beim Durchleiten von Sauerstoffgas zu einer kaum opalisirenden Lösung auf. Kohlensäure bewirkt in dieser Lösung wieder Fällung.

Auch in sehr verdünnten Alkalien, kohlensauren Alkalien, verdünnten Säuren und auch in Kochsalzlösung ist das in obiger Weise gefällte Paraglobulin löslich. Neutralisirt man die alkalischen und schwach sauren Lösungen genau, so fällt es wieder heraus. Die schwach alkalischen Lösungen des Paraglobulins werden auch durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

Werden die Lösungen des Paraglobulins in lufthaltigem Wasser erhitzt, so entsteht keinerlei Gerinnung. Auch Alkohol bewirkt keinen Niederschlag.

Wird das einmal ausgeschiedene Paraglobulin mit Wasser bis auf etwa 60° C. erhitzt, so wird es unlöslich für verdünnte Säuren und für sauerstoffhaltiges Wasser.

Gegen Mineralsäuren und Metallsalze verhält sich das Paraglobulin ganz wie Albumin.

Ganz besonders charakteristisch ist das Verhalten der Paraglobulinlösungen gegen fibrinogenhaltige Flüssigkeiten (Hydrocele-, Pericardial-, Pleura- und Peritonealtranssudate). Setzt man eine Paraglobulinlösung zu derartigen Transsudaten, so erfolgt sofort Gerinnung und Ausscheidung von Fibrin. Das Paraglobulin der Krystalllinse zeigt ein etwas abweichendes Verhalten in der Hitze. Werden nämlich die Lösungen dieses Paraglobulins bis auf 93° C. erhitzt, so scheidet sich ein milchiges Coagulum aus, welches stets trübe durch das Filter geht; setzt man aber neutrale Alkalisalze der Lösung zu und kocht, so scheiden sich Klümpchen ab und die Lösung wird klar.

Darstellung. Am bequemsten erhält man das Paraglobulin aus Blutserum: Man verdünnt dasselbe stark mit Wasser, leitet längere Zeit Kohlensäure ein, lässt einige Stunden in bedeckten Gefässen stehen, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit kohlensäurehaltigem Wasser aus.

d. Fibrinogen. Metaglobulin.

Dieser eiweissartige Körper findet sich im Blutplasma, im Chylus und besonders reichlich in serösen Transsudaten: Hydrocele-, Pericardial-, Peritonealtranssudat. In seinem Verhalten stimmt er beinahe vollständig mit jenem des Paraglobulins überein. Aus seinen Lösungen ist er durch Kohlensäure etwas schwieriger fällbar, und der Niederschlag ist nicht so feinflockig, wie jener des Paraglobulins, sondern klebrig und sich an den Wänden des Gefässes fest ansetzend.

Aus seinen Lösungen wird das Fibrinogen ferner auf Zusatz eines Gemisches von 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether als flockiger Niederschlag, oder gallertig ausgeschieden.

Kupfervitriol erzeugt in den Lösungen des Fibrinogens einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, während der in Paraglobulinlösungen entstehende Niederschlag in überschüssigem Kupfervitriol löslich ist.

Wasserstoffsuperoxyd wird von Fibrinogen mit Lebhaftigkeit zersetzt.

Fügt man zu einer Fibrinogen enthaltenden Flüssigkeit etwas Paraglobulinlösung, so entsteht sofort ein Gerinnsel von Fibrin.

Hieraus folgt, dass das Fibrin ein Product der Einwirkung von Fibrinogen auf Paraglobulin (fibrinoplastische Substanz) und keineswegs in dem Blute als solches bereits enthalten ist. Es muss aus einer Vereinigung der beiden genannten Substanzen hervorgehen.

Darstellung. Man erhält das Fibrinogen am besten aus serösen Transsudaten, und zwar in ähnlicher Weise, wie beim Paraglobulin angegeben, d. h. durch starkes Verdünnen und Einleiten von Kohlensäure, wobei zu bemerken ist, dass man noch stärker mit Wasser verdünnen und noch länger Kohlensäure einleiten muss wie dort. Bequemer erhält man jedoch das Fibrinogen durch Fällung mit dem oben erwähnten Gemische von Alkohol und Aether.

Versetzt man ein Transsudat, welches fibrinogene Substanz enthält, tropfenweise mit absolutem Alkohol, so enthalten die ersten Fällungen bedeutend mehr Fibrinogen als die späteren.

§. 48.

4. Unvollständig gekannte Albuminate.

1. Acidalbumin. Man versteht darunter gewisse Albuminate, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Albumin (Panum, J. C. Lehmann) und auf Mucin (Eichwald) entstehen. Das von Eichwald aus letzterem durch Aufschwemmen in Essigsäure, Kochen bis zur Lösung und Versetzen des Filtrats mit Ammoniak gefällte Acidalbumin, zuerst mit essigsaurem Ammoniak, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet, besass folgende Eigenschaften:

Löslich in Wasser, Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und organischen Säuren, unlöslich in Neutralsalzen, concentrirter Mineralsäuren und Alkohol. Kochen bewirkt keine Coagulation, Chlornatriumlösung keinen Niederschlag für sich, wohl aber nach Zusatz von Säurespuren. Der durch starke Mineralsäuren gefällte Niederschlag ist im Ueberschuss der Säuren unlöslich. Die wässerigen Lösungen werden durch Gerbsäure und

Metallsalze, die sauren durch Ferrocyankalium, Gerbsäure und Bleiessig gefällt.

2. Amyloid. Ein in der Wachsleber, im Gehirn, Ependyma ventriculorum, Rückenmark, Ganglion Gasseri, dem atrophirten Nervus opticus und in der Speckmilz von Virchow aufgefundener Körper, der nach seiner äusseren Form und seinen mikrochemischen Reactionen einige Aehnlichkeit mit Amylum hat. Chemisch charakterisirt er sich als Albuminat, welches rein erhalten wird, indem man das zerschnittene Gewebe mit kaltem Wasser extrahirt, dann mit verdünntem Alkohol und salzsäurehaltigem Alkohol auskocht, den Rückstand mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit digerirt und schliesslich mit Alkohol und Aether reinigt. Von den übrigen Albuminaten unterscheidet sich das Amyloid durch geringere Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien, durch die Indifferenz bei der Verdauungsprobe und endlich dadurch, dass es der Fäulniss länger widersteht (Kühne und Rudneff).

3. Protsäure. Unter diesem Namen beschrieb Limpricht ein aus der Fleischflüssigkeit von Fischen durch Säuren gefälltes Albuminat, welches sich in weissen voluminösen Flocken abschied und getrocknet die Eigenschaften der getrockneten Albuminate überhaupt zeigte. Geglüht hinterliess es keine Asche.

In kaltem Wasser ist die Protsäure kaum, in kochendem langsam löslich. Die Lösungen werden beim Eindampfen zuletzt gallertartig und hinterlassen einen leimähnlichen Rückstand. In verdünnter Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, kaustischen und kohlensauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser löst sich die Protsäure leicht auf. Die Lösungen ihres Ammoniak- und Barytsalzes geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die essigsaure Lösung wird aber durch Ferrocyankalium nicht gefällt.

§. 49.

5. Hämoglobin. Blutfarbstoff. Hämatokrystallin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 54,08, Wasserstoff 7,29, Stickstoff 16,31, Schwefel 0,48, Eisen 0,48, Phosphorsäure 0,77, Sauerstoff 20,59. (Mittel aus Analysen des Hunde-, Gänse-, Meerschweinchen- und Eichhörnchen-Hämoglobins.)

Das Hämoglobin ist der Hauptbestandtheil der rothen Blutkörperchen und zugleich derjenige Körper, welcher die rothe Farbe derselben, sowie des Blutes überhaupt, bedingt. Es ist ferner im sogenannten Stroma und nicht im Kern derselben enthalten, da letzterer stets ungefärbt ist. Man hat das Hämoglobin aus dem Blute der verschiedensten Thiere isolirt, doch zeigen die Präparate in Krystallform, Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften mehr oder weniger erhebliche Differenzen, nur in dem weiter unten zu schildernden optischen Verhalten stimmen sie

sämmtlich überein. Ob die Hämoglobine, wie man sie bisher dargestellt hat, vollkommen reine chemische Individuen sind, oder ob sie noch mit einem unbekannten Körper mehr oder weniger gemengt sind, muss vorläufig dahingestellt bleiben, doch ist letzteres nicht unwahrscheinlich.

Das Hämoglobin nähert sich in seiner Zusammensetzung den Albuminaten, unterscheidet sich aber von diesen durch seinen Eisengehalt und seine Krystallisationsfähigkeit. Bei der sehr leicht erfolgenden Zersetzung des Hämoglobins spaltet sich jedoch stets ein wahres Albuminat ab, welches den Globulinen seinem Verhalten nach sehr ähnlich ist und sich davon zunächst nur dadurch unterscheidet, dass es in sauerstoffhaltigem Wasser unlöslich ist, während neben diesem Albuminate zugleich Hämatin (s. d.) entsteht.

Das Hämoglobin ist krystallisirbar, aber die Krystalle desselben, stets roth gefärbt, zeigen, aus dem Blute verschiedener Thiere dargestellt, sehr verschiedene Formen, die jedoch, mit Ausnahme der Eichhörnchenkrystalle, welche entschieden dem hexagonalen System angehören, alle auf das rhombische System zurückzuführen sind.

Sehr getreue Abbildungen der Hämoglobinkrystalle aus dem Blute verschiedener Thiere finden sich in Funke's Atlas, 2. Aufl., Taf. X, Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Die Krystalle des Hämoglobins sind doppeltbrechend und pleochromatisch.

Die feuchten Hämoglobinkrystalle stellen eine teigige Masse von zinnoberrother Farbe dar, welche unter 0° C. getrocknet, sich in ein hell ziegelrothes Pulver verwandelt; bei einer Temperatur über 0° getrocknet, wird es mehr und mehr dunkelroth, indem das Hämoglobin sich zersetzt. Das Hämoglobin enthält Krystallwasser, welches es beim Trocknen bei 0° über Schwefelsäure oder Chlorzink zum Theil, zum anderen Theil bei 110° bis 120° (wobei aber immer schon Zersetzung stattfindet) abgiebt. Seine Gesammtmenge beträgt 3 bis 4 Proc.

In Wasser ist das Hämoglobin zu schön rother Flüssigkeit löslich, allein die Löslichkeit der Hämoglobinkrystalle aus verschiedenen Blutarten ist eine sehr verschiedene. Am löslichsten sind jene des Ochsen-, Schweine- und Menschenblutes, am schwierigsten jene des Meerschweinchenblutes.

Aus den wässerigen, auf 0° erkalteten Lösungen scheidet sich auf Zusatz von 80procentigem Alkohol und Schütteln mit atmosphärischer Luft das Hämoglobin nach ein- bis zweitägigem Stehen bei einer Temperatur von 0° bis — 10° C. in Krystallen aus.

Bei einer Temperatur über 0° zersetzen sich die wässerigen Lösungen des Hämoglobins, und zwar um so leichter, je höher die Temperatur und je concentrirter die Lösung ist.

In sehr verdünnten Alkalien, kohlensauren Alkalien, sowie in höchst verdünntem Ammoniak löst sich das Hämoglobin ebenfalls auf, namentlich halten sich Lösungen in verdünnten kohlensauren Alkalien

oft wochenlang unzersetzt. Auch in concentrirter Kochsalzlösung ist es etwas löslich.

Die rothe Farbe concentrirter Hämoglobinlösungen geht bei ihrer spontanen Zersetzung in eine bei auffallendem Lichte braune, bei durchfallendem Lichte schmutzig grüne Farbe über, und die Flüssigkeit nimmt dabei eine mehr und mehr saure Reaction an. Die Flüssigkeit enthält dann neben stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten Ameisensäure und Buttersäure.

Erhitzt man Hämoglobinlösungen zum Sieden, so erhält man ein aus Albuminaten bestehendes Coagulum, gleichzeitig werden Hämatin und abermals flüchtige Fettsäuren abgespalten.

Dieselbe Zersetzung erleiden Hämoglobinlösungen durch Fällung mit Alkohol in der Wärme, durch Behandlung mit verdünnten Säuren (auch Kohlensäure) und Alkalien.

Metallsalze, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd ergeben in Hämoglobinlösungen zuerst Missfärbung und dann erst Niederschläge.

Beim Erhitzen auf Platinblech blähen sich die Hämoglobinkrystalle auf, riechen nach verbranntem Horn, fangen Feuer und hinterlassen eine rostbraune Asche, welche aus Eisenoxyd mit Spuren von Phosphorsäure besteht.

Optisches Verhalten der Hämoglobinlösungen.

Werden unter Luftzutritt bereitete Hämoglobinlösungen in Glaskästchen mit planparallelen Wänden von 1 Centimeter Abstand vor den Spalt des Spectralapparates gebracht, mittelst dessen man das Sonnenspectrum, oder jenes einer Petroleumlampe beobachtet, so zeigt sich bei concentrirten Lösungen starke Lichtabsorption in allen Theilen des Spectrums mit alleiniger Ausnahme des Roth bei den Fraunhofer'schen Linien *A* und *B* des Sonnenspectrums, so dass mit Ausnahme des Roth das ganze Gesichtsfeld verdunkelt erscheint. Verdünnt man nun aber die Hämoglobinlösung mit Wasser, so hellt sich zuerst das Spectrum bis zur Fraunhofer'schen Linie *D* im Gelb auf, bei fortgesetzter Verdünnung findet dann Aufhellung zwischen den Linien *E* und *F* im Grün statt, und allmählich erscheint das ganze Spectrum bis zum Violett; es bleiben aber zwei dunkle Streifen (Absorptionsstreifen, Spectralbänder), und zwar zwischen den Linien *D* und *E* im Gelb und Grün des Spectrums. Der näher bei *D* liegende Streifen ist dunkler und schärfer begränzt, während der bei *E* im Grün liegende breiter, aber diffuser erscheint. Zwischen beiden Streifen befindet sich ein heller Zwischenraum. Am deutlichsten treten diese charakteristischen Absorptionsstreifen in Hämoglobinlösungen von 1 Centimeter Dicke und einem Hämoglobingehalte von 1 *pro mille* auf. Sie sind aber auch bei einem Gehalte von 0,1 *pro mille* noch sichtbar. Ueber diese Verdünnungsgränze hinaus ver-

schwindet allmählich der Absorptionsstreifen bei der Linie *E*, dann aber auch der bei *D*. (Die Erscheinung versinnlicht die Spectraltafel II, Oxyhämoglobin, während bezüglich der Ausführung derartiger Versuche und der dazu nöthigen Apparate auf §. 12 verwiesen wird.)

Fügt man zu der die beiden Absorptionsstreifen zeigenden Hämoglobinlösung einige Tropfen eines Gemisches von Weinsäure, Eisenvitriol und überschüssigem Ammoniak, oder eine ammoniakalische Lösung von weinsaurem Zinnoxydul, oder auch wohl von farblosem Schwefelammonium, sonach stark reducirende Lösungen, so verschwinden die beiden Absorptionsstreifen, während nun an Stelle des früher hellen Zwischenraumes ein breiter, blasser, diffuser, dunkler Streifen auftritt (vgl. die Spectraltafel II, reducirtes Hämoglobin) und die Lichtabsorption im Blau des Spectrums schwächer wird.

Schüttelt man nun aber die Lösung mit Luft oder mit Sauerstoffgas, so verschwindet der breite Streifen, und es treten dafür wieder die beiden ursprünglichen Absorptionsstreifen auf.

Oxyhämoglobin. Die so eben beschriebenen Erscheinungen finden ihre einfachste Deutung, wenn man annimmt, dass die zwei Absorptionsstreifen nur sauerstoffhaltigen Hämoglobinlösungen zukommen, dass sie demnach verschwinden müssen, wenn solchen Lösungen durch reducirende Agentien der Sauerstoff entzogen wird. (Reducirtes Hämoglobin.) In der That wissen wir, dass die Blutkörperchen Sauerstoff chemisch zu binden vermögen, und dass der Uebertritt des Sauerstoffs aus den Lungen in das Blut, unabhängig von dem Absorptionscoëfficienten, durch eine von den Blutkörperchen ausgeübte chemische Anziehung vermittelt wird. Das aus sauerstoffhaltigem Blute dargestellte Hämoglobin enthält endlich nachweisbar lose gebundenen Sauerstoff, den es beim Evacuiren unter der Luftpumpe abgiebt, während andererseits Hämoglobin Sauerstoff wirklich und nachweislich zu binden vermag.

Kohlenoxydhämoglobin. Wie Sauerstoff, vermag das Hämoglobin auch Kohlenoxydgas zu absorbiren und zu binden, und zwar scheint die Bindung eine noch festere zu sein, als die des Sauerstoffs; denn Kohlenoxyd treibt aus dem Oxyhämoglobin Sauerstoff aus, und zwar ein gleiches Volum. Leitet man durch eine wässerige Hämoglobin- oder Blutkörperchenlösung einige Minuten lang einen Strom von Kohlenoxydgas unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur von 0°, fügt auf 4 Vol. der Lösung 1 Vol. Spiritus hinzu, schüttelt gut um und lässt unter 0° 24 Stunden lang stehen, so krystallisirt Kohlenoxydhämoglobin in schönen bläulich-rothen, oft über 1 Linie langen Krystallen heraus, die beim Erwärmen im Vacuum etwas Kohlenoxydgas entwickeln. Die Krystalle scheinen etwas schwerer löslich in Wasser zu sein, wie Oxyhämoglobinkrystalle, auch zeigen die Lösungen eine dunklere Färbung. Das optische Verhalten derselben ist ein sehr ähnliches, wie jenes der Oxyhämoglobinlösungen. Auch hier zeigen sich zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* zwei Absorptionsstreifen, allein dieselben sind etwas nach dem Violett

zu verschoben, wie dies die Spectraltafel II. (Kohlenoxydhämoglobin) versinnlicht.

Diese Absorptionsstreifen unterscheiden sich endlich von jenen des Oxyhämoglobins ganz besonders dadurch, dass sie durch reducirende Substanzen, wie Schwefelammonium, weinsaures Eisenoxydul-Ammoniak, oder von ammoniakalischen Lösungen des weinsauren Zinnoxyduls nicht zum Verschwinden gebracht werden. Lösungen von Kupferchlorür in Ammoniak bewirken ebenfalls nur sehr allmählich Zersetzung.

Stickstoffoxyd-Hämoglobin. Gegen Stickoxydgas zeigen Hämoglobinlösungen ein ähnliches Verhalten, wie gegen Kohlenoxydgas. Leitet man Stickoxydgas unter Abschluss der Luft in Oxyhämoglobinlösungen, so wird dasselbe absorbirt, und auch hier scheint eine chemische Bindung des Gases stattzufinden, ja diese Bindung scheint eine noch innigere zu sein, wie jene des Kohlenoxydgases; denn leitet man Stickoxyd in eine Auflösung von Kohlenoxydhämoglobin, so wird Kohlenoxydgas frei und Stickoxyd dafür aufgenommen. Das optische Verhalten der Stickoxydhämoglobinlösungen stimmt mit jenem der Oxyhämoglobinlösungen überein, namentlich zeigen sich bei hinreichender Verdünnung die beiden Absorptionsstreifen genau an derselben Stelle, nur etwas schwächer. Durch reducirende Agentien aber werden sie nicht zum Verschwinden gebracht.

Fügt man zu Oxyhämoglobinlösung Ammoniak und leitet dann Stickoxydgas ein, so wird die Lösung zuerst sehr dunkel, indem durch die Bildung von salpetriger Säure das Oxyhämoglobin reducirt wird; bei fortgesetztem Einleiten des Gases aber hellt sich die Flüssigkeit wieder auf, und es erscheinen nun die beiden Absorptionsstreifen des Hämoglobins.

Leitet man in Kohlenoxydhämoglobinlösungen Stickoxydgas ein, so wird der Absorptionsstreifen α des Kohlenoxydhämoglobins nach der Fraunhofer'schen Linie C verschoben, weil das Kohlenoxydgas ausgetrieben wird.

Auch Cyanwasserstoff scheint von Hämoglobinlösungen gebunden zu werden, und die Zersetzbarkeit des Oxyhämoglobins zu vermindern. Mit einigen Tropfen Blausäure versetzte Oxyhämoglobinlösungen, in Glasröhren eingeschmolzen, zeigen noch nach Monaten die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins, während sonst schon in wenig Tagen Zersetzung eingetreten ist.

§. 50.

Hämatin und Hämin.

Bei der Zersetzung des Hämoglobins spaltet sich ein eisenhaltiger Farbstoff ab, dessen optisches Verhalten von jenem des Hämoglobins sehr verschieden und für seine Erkennung sehr werthvoll ist. Man nennt ihn Hämatin. Unter derselben Bezeichnung wurde bislang eine grosse Anzahl von unter sich verschiedenen Körpern beschrieben, die man für den eigentlichen Blutfarbstoff hielt und nach sehr verschiedenen Methoden aus dem Blute darstellte *). Seit man weiss, dass alle diese verschiedenen Hämatine nicht der eigentliche Blutfarbstoff, sondern nur Zersetzungsproducte desselben sind, und dass keines derselben eine ausreichende Garantie chemischer Reinheit darbietet, haben sie sehr an Interesse verloren und können gegenwärtig nur noch ein historisches beanspruchen.

Das optische Verhalten jedoch von Lösungen, in welchen das Hämoglobin nicht mehr als solches enthalten ist, sondern die bereits oben erwähnte Spaltung erlitt, ist in praktischer Beziehung wichtig.

Fügt man zu einer die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen zeigenden Hämoglobinlösung etwas Essigsäure, so schwinden dieselben beinahe augenblicklich, und es erscheint dafür ein anderer Absorptionsstreifen im Roth, der mit der Fraunhofer'schen Linie C zusammenfällt, dieselbe aber nach beiden Seiten überragt (vgl. Spectraltafel II., Hämatin in saurer Lösung).

Uebersättigt man die Lösung mit kaustischem Ammoniak oder einem anderen Alkali, so verschiebt sich der Absorptionsstreifen etwas nach der Linie D hin und befindet sich nun zwischen C und D (vgl. Spectraltafel II., Hämatin in alkalischer Lösung). Auch erscheint er etwas diffuser, als jener des Hämatins in saurer Lösung. Säuert man an, so verwandelt er sich wieder in letzteren.

Diese Erscheinungen sind zur Erkennung geringer Mengen zersetzten Hämoglobins oder älteren Blutes sehr geeignet. Nach Hoppe-Seyler's Bestimmungen treten sie noch sicher und deutlich ein in einer Lösung von 1 Grm. Hämatin in 6667 Kubikcentimetern Lösungsmittel bei 1 Centimeter Dicke der Flüssigkeitsschicht.

Behandelt man das optische Verhalten des Hämatins zeigende Lösungen mit reducirenden Agentien, wie weinsaurem Eisenoxydul u. s. w., so verschwinden die Absorptionsstreifen des Hämatins und an ihrer Statt erscheinen zwei dunkle (vgl. Spectraltafel II., reducirtes Hämatin), die denen des Oxyhämoglobins ähnlich, aber durch ihre Lage und Breite unschwer davon zu unterscheiden sind.

*) Vgl. mein Lehrbuch der physiol. Chem. 2. Aufl. S. 162 u. ff.

Häminkrystalle. Wenn man Hämoglobin, oder auch wohl getrocknetes Blut mit Eisessig und einer Spur Chlornatrium erwärmt, ebenso aber auch nach anderen, mehrfach modificirten Behandlungsmethoden: wie Behandlung des Blutes mit essigsäure- oder oxalsäurehaltigem Alkohol-Aether, oder Fällen des Blutes mit kohlensaurem Kali, Extraction des getrockneten Coagulums mit absolutem Alkohol, Ausfällen des Kalis durch eine alkoholische Weinsäurelösung und Concentration des Filtrats bei gelinder Wärme, erhält man Krystalle, welche nach ihrem Entdecker Teichmann'sche Krystalle, später Häminkrystalle genannt, auch wohl mit dem Hämatin identificirt und endlich als eine Verbindung von Salzsäure mit Hämatin angesprochen wurden.

Das Hämin bildet gewöhnlich nur mikroskopisch ausgebildete, schwarzbraune oder braunrothe rhombische Täfelchen, oder häufig gekreuzte, platte rhombische Nadeln. Vgl. Funke's Atl. 2. Aufl. Taf. IX, Fig. 2.

Getrocknet, oder in farbloser Flüssigkeit suspendirt, erscheinen sie als schwärzlich-blaue, metallisch glänzende, glitzernde, bei durchfallendem Lichte braune Masse. Die Kryställchen sind doppeltbrechend und pleochromatisch, sie geben auf Porzellan einen braunen Strich.

Die Häminkrystalle sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Chloroform.

Starke Salzsäure, sowie Eisessig sind in der Kälte ohne bemerkbare Einwirkung auf Häminkrystalle, beim Kochen findet partielle Lösung statt. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewichte greift sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, über 100° dagegen tritt vollkommene Zersetzung ein. Verdünnte Schwefel- und Phosphorsäure greifen sie in der Kälte nicht an. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur Lösung mit violett-rother Färbung, beim Erwärmen entwickelt sich Salzsäure.

Kohlensaures Natron ist in verdünnter wässeriger Lösung ohne Einwirkung auf das Hämin, dagegen wird es von kaustischen Alkalien, auch von Ammoniak, jedoch nicht ohne Zersetzung gelöst. In den Lösungen in Alkalien erzeugen Säuren und alkalische Erdsalze einen Niederschlag.

Bis auf 200° C. erhitzt, wird das Hämin nicht verändert, bei noch stärkerer Erhitzung unter Luftzutritt verglimmt es jedoch und lässt reines Eisenoxyd (8,77 Proc.) zurück. Wird die ammoniakalische Lösung des Hämins zur Trockne verdunstet, der Rückstand längere Zeit auf 130° erhitzt und mit kochendem Wasser behandelt, so nimmt letzteres Chlorammonium auf, und es bleibt ein amorphes, blau-schwarzes, beim Reiben rothbraunes Pulver zurück (Hoppe-Seyler's Hämatin).

Dieses Pulver ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, etwas löslich in Eisessig, leicht löslich in wässerigem und weingeistigem Ammoniak, in schwefelsäure- und salzsäurehaltigem Weingeist, sowie in kaustischen Alkalien. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen ammoniakhaltigen, in Wasser gröss-

tentheils löslichen Rückstand. Aus der ammoniakalischen Lösung fällen Chlorcalcium und Chlorbaryum braune Flocken.

Die alkalischen wässerigen, oder weingeistigen Lösungen des Hoppe-Seyler'schen Hämatins sind dichroitisch, bei auffallendem Lichte braunroth, bei durchfallendem Lichte in dicker Schicht granatroth, in dünner olivengrün. Die sauren braunen Lösungen sind monochromatisch.

Kochende Salpetersäure bewirkt Zersetzung des Hämatins, ebenso Chlor in alkalischer Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe zu einer dichroitischen Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt, einen braunen Niederschlag abscheidet. Derselbe ist in Alkalien und in Ammoniak leicht löslich. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt ein blau-schwarzer, metallisch glänzender, eisenfreier Rückstand. (Hoppe-Seyler's eisenfreies Hämatin.)

Hoppe-Seyler berechnet für sein Hämatin die Formel: $C_{96} H_{51} N_6 Fe_3 O_{18}$ und betrachtet das Hämin auf Grund eines Chlorgehalts desselben als salzsaures Hämatin: $C_{96} H_{51} N_6 Fe_3 O_{18}$, HCl, nahm aber diese Angaben später selbst zurück. Weder Hämin, noch Hämatin scheinen reine chemische Verbindungen zu sein.

Darstellung des Hämins. Die Darstellung des Hämins im grösseren Maassstabe ist langwierig, kostspielig und giebt nach den bisherigen Methoden eine sehr geringe Ausbeute (vgl. die grösseren Handbücher). Ungleich wichtiger aber ist die Gewinnung der Häminkrystalle auf mikrochemischem Wege, denn diese ist eines der wichtigsten Hülfsmittel für die Erkennung des Blutes (Blutflecken etc.) in gerichtlichen Fällen.

Um mikroskopische Häminkrystalle zu erhalten, genügt ein kleines Körnchen getrockneten Blutes. Man verfährt damit wie folgt:

Das getrocknete Blut wird, mit einer Spur Kochsalz gemischt, gepulvert, das Pulver auf ein Objectgläschen gebracht, mit einem oder zwei Tropfen höchst concentrirter Essigsäure (Eisessig) befeuchtet, hierauf mit dem Deckgläschen bedeckt und nun das Objectgläschen über einer kleinen Flamme so lange vorsichtig erwärmt, bis die Essigsäure Blasen wirft und zu verdampfen beginnt. Man beobachtet, dass die braune Flüssigkeit eine schwärzliche Färbung annimmt. Lässt man nun erkalten und bringt das Präparat unter das Mikroskop, so findet man, in eine amorphe bräunliche Masse eingebettet, äusserst zahlreiche Kryställchen, meist zu Haufen vereinigt. Die Methode ist sicher, erfordert aber ein gutes Mikroskop und eine mindestens 300malige Vergrösserung, da die Kryställchen häufig sehr klein ausfallen. Bei längerem Stehen der Probe vermehrt sich in der Regel noch die Menge der Krystalle. Auch kann es nöthig werden, das Zufügen der Essigsäure vom Rande der Deckgläschen her zu wiederholen. Flüssiges Blut liefert keine Krystalle, es muss stets der Abdampfungsrückstand des Blutes verwendet werden.

Soll diese Methode zur Erkennung von Blutflecken auf Zeugen etc. Anwendung finden, so behandelt man die befleckten Stellen so lange mit Wasser, wie sich dasselbe noch röthlich färbt, dampft die wässerigen Auszüge

nach Zusatz einer Spur von Kochsalz zur Trockne ein und verfährt im Uebrigen wie oben angegeben. Unterlässt man den Zusatz von Kochsalz, so kann die Probe misslingen, da es zur Erzeugung der Häminkrystalle nothwendig erscheint, dass das Blut noch seine löslichen Salze und namentlich Kochsalz enthält, dieser Salzgehalt aber den Blutflecken durch Regen, Bodenfeuchtigkeit etc. entzogen sein kann. Wir werden weiter unten die verschiedenen Methoden zum Nachweise der Blutflecken näher besprechen (vgl. unter Blut).

Dritte Gruppe.

Albuminoide.

§. 51.

Als Albuminoide, d. h. Abkömmlinge der eiweissartigen Verbindungen, also aus diesen entstanden, oder zu denselben doch wenigstens in unzweifelhafter Beziehung stehend, betrachten wir eine Reihe von stickstoffhaltigen, unkrystallisirbaren Körpern, die wenig Gemeinsames zeigen, und im Allgemeinen hauptsächlich dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht wie die eigentlichen eiweissartigen Körper vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind, und Bestandtheile der verschiedenen Gewebe bilden. (Epithelien, Horngewebe, Knorpelzellen, Sehnen, elastisches Gewebe etc.)

Sie sind alle stickstoffhaltig und ihre Zusammensetzung nähert sich einigermaassen jener der eiweissartigen Körper; dagegen unterscheiden sie sich von diesen durch ihr Verhalten gegen Essigsäure, Ferrocyankalium, Salzsäure und Salpetersäure wesentlich. Sie sind indifferent.

Diejenigen Glieder der Gruppe, deren Zersetzungsproducte studirt worden sind, gaben ganz dieselben Zersetzungsproducte wie die eiweissartigen Körper, wodurch allein schon ein gewisser Zusammenhang mit letzteren unzweifelhaft wird.

§. 52.

1. Schleimstoff. Mucin.

Der flüssige Schleimstoff findet sich in gewissen zähen, fadenziehenden, thierischen Flüssigkeiten: dem Secrete der Schleimhäute, in Cystengeschwülsten, Colloidgeschwülsten, im Auswurf und in der Ranulaflüssigkeit. Durch Kochen von foetalem Bindegewebe mit Wasser, sowie von

Sehnen mit Kalkwasser (Rollet), erhält man dem Mucin sehr nahestehende, wenn nicht damit identische Körper.

Der Schleimstoff besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen er sich, wenn auch in geringer Menge, aufgelöst befindet, eine zähe, klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen. Am genauesten studirt ist das Mucin aus dem schleimig zähen Inhalte einer Cystengeschwulst des Menschen, zwischen Speise- und Luftröhre (Scherer), und jenes aus dem Schleime der Weinbergschnecke (Eichwald). Die Lösung des Scherer'schen Schleimstoffs verhielt sich wie folgt:

Kochen bewirkte weder Coagulation, noch Trübung.

Essigsäure gab sowohl in der Kälte, als beim Erhitzen eine starke flockige Trübung und Ausscheidung. Der Niederschlag war im Ueberschusse des Fällungsmittels in der Wärme und Kälte unlöslich.

Salpetersäure erzeugte eine starke Fällung, die sich aber in einem geringen Ueberschusse der Säure leicht und vollständig schon in der Kälte auflöste.

Ebenso verhielten sich Salzsäure, Schwefelsäure und dreibasische Phosphorsäure. In den sauren Lösungen brachte Ferrocyankalium keinen Niederschlag hervor.

Quecksilberchlorid war ohne Einwirkung.

Neutrales essigsaures Bleioxyd gab eine schwache Trübung.

Basisch-essigsaures Bleioxyd dagegen eine starke flockige Fällung.

Alaun erzeugte eine schwache, im Ueberschuss unlösliche Trübung.

Gallustinctur bewirkte keine Veränderung.

Das Mucin der Weinbergschnecke (Eichwald) zeigt folgendes Verhalten:

Flockige, bräunlich-graue Masse, unlöslich in Wasser, aber darin aufquellend, unlöslich in organischen Säuren, löslich dagegen in concentrirten Mineralsäuren, in kaustischen Alkalien, in Kalk- und Barytwasser.

Die mit Kalkwasser gesättigten Lösungen sind neutral, werden durch Alkohol gefällt, und zeigen im Uebrigen die Reactionen des Scherer'schen Mucins.

Verdünnt man die mit Kalkwasser bereitete Lösung mit Wasser, kocht, bis Essigsäure keinen Niederschlag mehr giebt, leitet in die erkaltete Flüssigkeit Kohlensäuregas ein, kocht abermals auf zur Abscheidung des kohlensauren Kalkes, concentrirt das Filtrat und versetzt es mit Alkohol, so entsteht ein grau-weisser, flockiger, in Wasser leicht löslicher Niederschlag (Schleimpepton Eichwald's).

Die wässerige Lösung des Schleimpeptons wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien, noch endlich durch Salze, mit Ausnahme von Bleiessig, gefällt. Kocht man sie dagegen unter Zusatz einer Säure, so bildet sich ein Niederschlag. Millon's Reagens giebt eine rosenrothe Färbung.

Das Schleimpepton dialysirt sehr leicht, während Mucin so gut wie kein Diffusionsvermögen zeigt.

Im getrockneten und gereinigten Zustande unterscheidet sich der Schleimstoff nicht von den eiweissartigen Körpern. Wird seine Lösung im Wasserbade zur Trockne abgedampft, so geht er in den unlöslichen Zustand über, und löst sich dann nicht mehr in Wasser. Während des Abdampfens überzieht sich die Flüssigkeit mit einer Haut.

Darstellung. Durch wiederholte Fällung der Lösung mit starkem Alkohol, und Erschöpfung des getrockneten und gepulverten Präcipitats mit Alkohol und Aether hat Scherer den unlöslichen Schleimstoff dargestellt. Derselbe erwies sich schwefelfrei und enthielt in 100 Theilen: Kohlenstoff 52,17, Wasserstoff 7,01, Stickstoff 12,64, Sauerstoff 28,18.

Das Mucin des Schleims der Weinbergschnecke erhielt Eichwald in nachstehender Weise:

Die zerschnittenen Thiere wurden mit Sand zerrieben und mit Wasser ausgekocht, das Decoct wurde filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt, das Coagulum zuerst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, hierauf in überschüssigem Kalkwasser gelöst, die Lösung filtrirt, abermals durch Essigsäure gefällt, und der Niederschlag ausgewaschen.

In anomalem Eiter und einigen pathologischen Transsudaten, sowie im thierischen Samen hat man dem Mucin jedenfalls sehr nahe verwandte Körper gefunden: Pyin und Spermatin. Beide sind nur sehr unvollständig gekannt. Ersteres unterscheidet sich vom Mucin dadurch, dass es durch Quecksilberchlorid und durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt wird. In den Auflösungen des letzteren erzeugt Essigsäure einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; die essigsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium gefällt.

§. 53.

2. Hornstoff. Keratin.

Zusammensetzung. In 100 Theilen:

	Epithelium.	Epidermis.	Nägel.	Horn.	Haare.	Federn.
Kohlenstoff	51,53	50,28	51,00	51,03	50,65	52,457
Wasserstoff	7,03	6,76	6.94	6,80	6,36	6,958
Stickstoff	16,64	17,21	17,51	16,24	17,14	17,719
Sauerstoff	22,32	25,01	21,75	22,51	20,85	22,866
Schwefel	2,48	0,74	2,80	3,42	5,00	
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000

Rationelle Formel: unbekannt.

Ein chemisch-reiner Hornstoff als wesentlicher Bestandtheil des Horngewebes, ist noch nicht dargestellt, und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch keineswegs genügend erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, welche in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Thiere Uebereinstimmung zeigen. Sie bestehen alle im jugendlichen Zustande aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwickelung in kernlose Schüppchen oder Plättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Wie aus dem obigen Schema erhellt, ist ihre Zusammensetzung sehr ähnlich, alle sind stickstoffhaltig und enthalten grössere oder geringere Mengen Schwefel. Dass sie zu den eiweissartigen Körpern in einer näheren Beziehung stehen, wird nicht nur durch ihre Zusammensetzung angedeutet, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte. Jedenfalls ist die Annahme einer gleichen, in den meisten derselben enthaltenen Grundsubstanz nicht unwahrscheinlich; ihr chemisches Verhalten stimmt in vielen Punkten ganz überein, und wo es abweicht, dürfte das verschiedene Alter der verschiedenen Gewebeschichten einerseits, und andererseits die Complication mit anderen, ebenfalls dem Gewebe zugehörenden Stoffen (Intercellularsubstanz) in Anschlag zu bringen sein.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theile nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie in Lösung. Alkohol und Aether ziehen daraus geringe Mengen Fett aus. Von Schwefelsäure werden sie beim Kochen unter Bildung von Leucin und viel Tyrosin (4 Proc.), von Ammoniak und flüchtigen Fettsäuren, worunter Propionsäure, zersetzt. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteinsäure), in sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare, welche darin ganz unlöslich sind. In Alkalien lösen sie sich leicht auf, die alkalische Auflösung giebt, mit Essigsäure versetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff.

Die Federn und Haare geben eine Asche, die nicht unbeträchtliche Mengen von Kieselerde enthält.

Nachweis. Da ein chemisch wohl charakterisirter Hornstoff noch nicht isolirt ist, so ist auch eine Prüfung auf solchen nicht möglich. Die hierher gehörigen Gewebe zu erkennen, lehrt die Histologie.

§. 54.

3. Fibroin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 48,61, Wasserstoff 6,50, Stickstoff 17,34, Sauerstoff 27,55.
Empirische Formel: $C_{30}H_{23}N_5O_{12}$.

Das Fibroin findet sich in der Seide, in den sogenannten Herbstfäden und im Badeschwamm.

Das Fibroin ist eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Ammoniak unlösliche Masse, welche sich von den eiweissartigen Körpern und namentlich vom Fibrin wesentlich unterscheidet.

In schwacher Kalilauge ist es unlöslich, in stärkerer und durch Kochen löst es sich auf; wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroin wieder unverändert in Flocken aus.

Concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure lösen es ebenfalls auf; aus der mit Wasser verdünnten sauren Lösung wird es durch Gallustinctur wieder niedergeschlagen. Mit Schwefelsäure gekocht, liefert es neben Leucin viel Tyrosin (5 Proc.), bei längerer Behandlung auch Glycin.

In schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst sich das Fibroin auf. Eine Eigenthümlichkeit des Fibroins besteht darin, dass es, aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fasergestalt wie vor der Lösung erscheint.

Darstellung. Seide oder Herbstfäden werden mit Wasser so lange ausgekocht, wie dieses noch Leim aufnimmt, und dann in der Wärme mit starker Essigsäure behandelt, welche Albumin auszieht; durch Waschen mit Wasser wird die Essigsäure entfernt.

Nachweis. Das Verfahren dazu ist in Obigem bereits gegeben, vom Fibrin unterscheidet sich das Fibroin durch seine absolute Unlöslichkeit in Essigsäure, sein Verhalten in der kalischen Lösung, und seine physikalischen Merkmale genügend.

Sericin, Seidenleim, $C_{30}H_{25}N_5O_{16}$, wird durch längeres Auskochen von Seide im Papin'schen Topfe mit Wasser erhalten. Leimähnliche, gelblich durchscheinende, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse. In der wässerigen Lösung erzeugen:

Alkohol, Gerbsäure, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul, Zinnchlorid, Chlor und Brom Niederschläge.

Die essigsaure Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünlichen Niederschlag.

Mit Schwefelsäure gekocht, liefert der Seidenleim Leucin, Tyrosin und Serin, eine krystallisirbare Amidosäure: $C_6H_7NO_6$.

§. 55.

4. Knochenleim, Glutin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 50,76, Wasserstoff 7,15, Stickstoff 18,32, Schwefel 0,56, Sauerstoff 23,21.

Der Knochenleim, sowie der im nächstfolgenden Paragraphen abzuhandelnde Knorpelleim, die man beide unter dem allgemeinen Begriff thierischer Leim zusammenfasst, sind Substanzen, die als solche im thierischen Organismus keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, sich bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehören: das Knorpelgewebe, die knorplige Grundlage der Knochen, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut, und zum Theil das elastische Gewebe. Alle diese Gewebe sind histologisch organisirt, über ihre chemische Natur dagegen ist man noch keineswegs im Klaren; in kaltem Wasser sind sie unlöslich, durch längeres Kochen aber gehen sie zum Theil oder vollständig, unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über, dessen Zusammensetzung, soweit Beobachtungen vorliegen, der des ursprünglichen Gewebes gleich ist. Mit dem Namen Glutin bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, Hirschhorns, der Kalbsfüsse und Fischschuppen mit Wasser erhalten wird.

Im leukämischen Blute fand Scherer einen Stoff, der seinen Reactionen nach sich wie Knochenleim verhielt.

Das Glutin ist in reinem Zustande gelblich, fast farblos, durchscheinend bis durchsichtig, hart, hornartig, glasartig, spröde, geruch- und geschmacklos.

In kaltem Wasser quillt das Glutin auf, ohne sich eigentlich zu lösen, in warmem Wasser löst es sich zu einer schleimigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt.

Diese Art Gerinnung beim Erkalten erfolgt auch noch bei bedeutender Verdünnung der Leimlösung.

Behandelt man Glutin mit Wasser, dem geringe Mengen von Alkalien oder von Säuren zugesetzt sind, so löst es sich schon in der Kälte. In Alkohol und Aether ist das Glutin unlöslich. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es dieselben Zersetzungsproducte, wie die eiweissartigen Körper. Schwefelsäure und kaustische Alkalien zersetzen es unter Bildung von Ammoniak, Glycin, Leucin (s. d.) und anderen Stoffen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniss über, als irgend eine andere Thiersubstanz, anfangs werden saure, dann ammoniakalische Zersetzungsproducte gebildet. Beim Erhitzen bläht er sich auf, riecht nach verbranntem Horn, und giebt eine glänzende, schwer verbrennliche Kohle; die Asche enthält phosphorsauren Kalk.

Die wässerige Lösung des Glutins lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ab. Bei 30° C. beträgt die specifische Drehung etwa — 130°. Gegen Reagentien verhält sie sich wie folgt:

Alkohol schlägt aus wässerigen Lösungen das Glutin faserig-flockig nieder, dieser Niederschlag löst sich jedoch in Wasser wieder auf.

Säuren, anorganische sowohl, als auch organische, schlagen Glutinlösungen nicht nieder, eine Ausnahme macht Gerbsäure, welche auch in sehr verdünnten Lösungen noch eine starke, gelbliche Fällung bewirkt. (Gerbsaurer Leim, Lederbereitung.)

Chlorwasser erzeugt einen weisslich-flockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid eine starke weisse Fällung.

Platinchlorid desgleichen.

Durch Alaunlösung, sowie durch Silber-, Kupfer-, Quecksilberoxydul-, Blei- und Eisensalze werden Glutinlösungen nicht gefällt, ebenso wenig durch Ferro- und Ferridcyankalium.

Glutinlösungen gehen nicht durch vegetabilisches Pergament und besitzen demnach den Charakter der Colloidsubstanzen.

Alkalische Auflösungen des Glutins lösen Kupferoxyd zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit, welche beim Kochen röthlich wird, ohne Kupferoxydul auszuscheiden.

Darstellung. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt, und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser von den in Wasser löslichen Beimengungen befreit.

Nachweis. Der Nachweis des Glutins sowohl, als auch der Nachweis, dass irgend ein thierisches Gewebe zu den leimgebenden gehöre, hat einige praktische Bedeutung. Ist die Frage zu beantworten, ob irgend ein Gewebe (einer Geschwulst z. B.) durch Kochen mit Wasser Leim gebe, so verfährt man wie folgt:

Die fragliche Substanz wird möglichst zerkleinert in einen Kolben gegeben, mit einer genügenden Menge Wassers übergossen, und über der Weingeist- oder Gaslampe, über Kohlenfeuer, oder im Dampfapparate unter Erneuerung des verdunstenden Wassers wenigstens 6 bis 8 Stunden, am besten aber 10 bis 12 Stunden lang gekocht. Die Lösung wird heiss filtrirt, ein Theil derselben auf dem Wasserbade concentrirt und erkalten gelassen. Hatte sich Leim gebildet, so wird der Rückstand beim Erkalten zu einer Gallerte erstarren, auch bei geringem Leimgehalt, vorausgesetzt, dass die Lösung genug concentrirt wurde; ist letzteres nicht der Fall, so wird die Gallertbildung jedenfalls eintreten, wenn die Flüssigkeit noch weiter abgedampft wird. Einen anderen Theil der Lösung prüft man in der angegebenen Weise mit Reagentien.

Das Verhalten des Glutins zu Reagentien kann übrigens nur zu weiterer Bestätigung und zur Unterscheidung des Glutins vom Chondrin dienen, denn das einzig sichere Erkennungsmittel des Leims

überhaupt ist seine gallertartige Ausscheidung aus der warmen wässerigen Lösung beim Erkalten.

Die Unterscheidungsmerkmale des Glutins vom Chondrin werden bei letzterem angegeben werden.

§. 56.

5. Knorpelleim, Chondrin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 49,93, Wasserstoff 6,61, Stickstoff 14,47, Schwefel 0,41, Sauerstoff 28,58.

Während der Knochenleim aus den Knochenknorpeln und Sehnen, aus Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüssen und Fischschuppen dargestellt wird, ist das Chondrin ein Product der Einwirkung kochenden Wassers auf die permanenten Knorpel, auf die embryonalen Knorpel und auf gewisse pathologische Veränderungen der Knochen, namentlich das Enchondrom. In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, sowie auf die Eigenschaft, beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung zu gelatiniren, unterscheidet sich das Chondrin vom Glutin wenig, wohl aber durch das Verhalten seiner wässerigen Lösung gegen Reagentien und durch seine Zersetzungsproducte.

Essigsäure erzeugt in Chondrinlösungen einen starken, weissen Niederschlag, der sich auch in bedeutendem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöst.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt dagegen eine Fällung, die sich in concentrirter Säure sogleich auflöst.

Salzsäure giebt einen Niederschlag, der sich im geringsten Ueberschusse der Säure löst, ebenso verhalten sich Salpeter- und Oxalsäure.

Gerbsäure dagegen giebt nur eine schwache Opalescenz.

Quecksilberchlorid bewirkt nur eine Trübung.

Alaun bewirkt sogleich einen starken weissen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst.

Blei-, Eisen-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxydulsalze bewirken ebenfalls im Ueberschusse der Fällungsmittel theilweise lösliche Fällungen. Ferrocyankalium und Ferridcyankalium bewirken keine Veränderung.

Alkohol und Chlor zeigen gegen Chondrinlösungen dasselbe Verhalten wie gegen Glutinlösungen.

Wässerige Lösungen des Chondrins zeigen ebenfalls linksseitige Polarisation, aber noch viel stärkere. Specifische Drehung etwa — 213°.

Mit Schwefelsäure gekocht, soll das Chondrin nur Leucin und kein Glycin liefern.

Beim Kochen mit Salzsäure liefert es unter anderen stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten eine linksdrehende, schwierig krystallisirbare, nur langsam in Gährung zu versetzende Zuckerart (Chondroglycose).

Dieselbe Zersetzung erleidet das Chondrin durch Einwirkung des Magensaftes bei Blutwärme.

Darstellung. Rippen-, Kehlkopf- oder Gelenkknorpel werden bis zur Auflösung mit Wasser gekocht. Die Gallerte behandelt man ebenso, wie beim Glutin angegeben ist. Der getrocknete Rückstand wird zur vollständigen Reinigung mit Alkohol erschöpft.

Das zweckmässigste Verfahren ist nach Hoppe-Seyler folgendes:

Die Knorpel werden zur Loslösung des Perichondriums etwas gekocht, dann nach Entfernung desselben in dünne Stücke geschabt, einige Stunden in kaltem Wasser macerirt, und im Papin'schen Topfe $^3/_4$ bis 1 Stunde lang unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären gekocht. Ist der Topf auf 100° C. erkaltet, so wird die Flüssigkeit möglichst schnell filtrirt, das Filtrat eingedampft, mit kaltem Wasser behandelt, der Rückstand wieder getrocknet, gepulvert, mit Alkohol ausgekocht und sodann bei 120° getrocknet. Zur Entfernung der anorganischen Salze kann man die Chondrinlösung gleich nach dem ersten Filtriren mit Essigsäure fällen und den Niederschlag mit Wasser behandeln.

Nachweis. Bevor eine Prüfung auf Chondrin stattfinden kann, muss vorerst ermittelt sein, ob man es überhaupt mit Leim im weiteren Sinne zu thun hat, was durch die Eigenschaft desselben, auch noch in sehr verdünnten Lösungen beim Erkalten zu gelatiniren, erkannt wird. Die eigentliche Prüfung auf Chondrin fällt dann mit der Unterscheidung von Glutin zusammen. Man wende zu diesem Zwecke die soeben aufgeführten Reagentien an.

§. 57.

6. Peptone.

Unter dieser Bezeichnung begreift man die Umwandlungsproducte der eiweissartigen Körper bei der Magenverdauung. Sie sind daher im Magen- und Dünndarminhalte enthalten.

Es sind amorphe, weisse, geruchlose Körper, welche nicht nur dieselben Elemente enthalten, wie die eiweissartigen Körper, sondern auch, wie es scheint, dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen.

Die Peptone lösen sich in Wasser zu schwach, aber deutlich sauer reagirenden Flüssigkeiten, welche den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ablenken.

Werden die wässerigen Lösungen gekocht, so bleiben sie klar.

Nicht gefällt werden die Lösungen ferner durch verdünnte Mineralsäuren, durch Essigsäure, durch schwefelsaures Kupferoxyd, durch Eisenchlorid und durch Ferrocyankalium, durch letzteres Reagens auch nicht in essigsaurer Lösung.

Alkohol erzeugt nach starker Concentration in neutralisirten Lösungen einen grauweissen, flockigen Niederschlag, der in verdünntem Weingeist löslich ist.

Quecksilberchlorid, sowie salpetersaures Quecksilberoxyd geben einen weissen, flockigen Niederschlag, ebenso neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd. In saurer Lösung entsteht Fällung durch glyco- und taurocholsaures Natron.

Gerbsäure bewirkt ebenfalls Fällung, ebenso Chlor und Jod.

Salpetersäure färbt die Peptone gelb.

Mit Kupferoxyd und Kali erwärmt, geben dieselben eine violette Lösung.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und etwas salpetriger Säure gekocht, färben sie sich schön roth. (Millon's Reaction.)

Während die Albuminate nur sehr wenig durch thierische Membranen und vegetabilisches Pergament diffundiren, ist das Diffusionsvermögen der Peptone ein sehr bedeutendes, sie gehen mit Leichtigkeit durch vegetabilisches Pergament.

Ein bei der Magenverdauung der Albuminate gebildetes Zwischenproduct, das Parapepton Meissner's, ist wahrscheinlich identisch mit Syntonin.

Eine Methode zur Reindarstellung der Peptone fehlt bislang. (Vgl. Lehmann: Lehrb. der physiol. Chemie, Bd. I. S. 318, 2. Aufl.)

§. 58.

7. Thierische Fermentkörper.

Im Speichel, im Magensafte und im Pankreassecrete finden sich zu den Albuminaten jedenfalls in verwandter Beziehung stehende, sehr wirksame Fermentkörper, welche schon in kleiner Menge chemische Umwandlungen hervorrufen. Im Speichel und Bauchspeichel finden sich derartige Fermente, welche energisch zuckerbildend auf Stärke wirken, im Magensafte dagegen und ebenfalls im Bauchspeichel solche, welche die Albuminate in Peptone verwandeln. Sie sind für die Verdauung von grösster Wichtigkeit, allein nicht nur ist die Theorie ihrer Wirkung unaufgeklärt, sondern es ist auch bisher noch nicht gelungen, dieselben als wohlcharakterisirte chemische Verbindungen zu isoliren, es ist daher auch ihre Zusammensetzung nicht bekannt. Gemeinsam ist ihnen die Eigenschaft, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol und durch Bleisalze gefällt zu werden. Sie sind stickstoffhaltig.

a. Ptyalin. Speichelferment.

Ein wirksames Speichelferment stellte Cohnheim in nachstehender Weise dar:

Frischer menschlicher Speichel wurde mit Phosphorsäure stark angesäuert und hierauf Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Der Niederschlag: aus basisch-phosphorsaurem Kalk, Spuren von Albu-

minaten und dem Speichelferment bestehend, wurde auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, wobei das Ferment wieder in Lösung ging. Das Filtrat versetzte er mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols, wobei das Ptyalin in zarten, weissen Flocken herausfiel. Zur weiteren Reinigung wurde es aus der wässerigen Lösung wiederholt durch Alkohol gefällt und sodann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

So dargestellt ist es gelblich, amorph, verbrennt auf Platin vollständig mit dem Geruche nach verbranntem Horn, ist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol.

Die wässerige Lösung wandelt Stärke sehr rasch in Zucker um, und zwar ebensowohl in neutraler, als in schwach saurer und schwach alkalischer Lösung.

Dieselbe wird nicht gefällt durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Platinchlorid, gefällt aber durch Bleiessig.

Mit Salpetersäure giebt das Cohnheim'sche Ptyalin keine Xanthoproteinsäurereaction.

b. Zuckerbildendes Pankreasferment.

Aus dem eiskalt bereiteten frischen Infusum der Bauchspeicheldrüse von Schweinen und Hunden ist von Cohnheim nach derselben Methode, nach welcher er sein Ptyalin gewann, das zuckerbildende Ferment des Bauchspeichels dargestellt.

Die Lösungen dieses mit dem Ptyalin vielleicht identischen Ferments sind ohne Wirkung auf Fette und Albuminate, wandeln aber Stärke äusserst rasch in Zucker um.

c. Peptonbildendes Pankreasferment.

Dasselbe wurde von Danilewsky nach folgender Methode darzustellen versucht:

Natürlicher Bauchspeichel oder Pankreasinfusum wurde mit gebrannter Magnesia im Ueberschuss versetzt, filtrirt, und das Filtrat mit Collodium geschüttelt. Es entstand ein gallertiger Niederschlag, der neben anderen Stoffen das Ferment enthielt. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt, wobei er sich zum Theil auflöste. Der ungelöst bleibende Antheil gab an Wasser das Ferment ab.

Die so erhaltene wässerige Lösung war blassgelb, gab mit verdünnter Salzsäure und Essigsäure im Ueberschuss verschwindende Trübungen und mit Salpetersäure nicht die Xanthoproteinsäurereaction.

In neutraler, oder auch schwach alkalischer Lösung soll das so dargestellte Ferment bei 35° C. bis 45° C. Fibrinflocken auflösen und in Peptone verwandeln. Das Filtrat vom Collodiumniederschlage soll Amylum in Zucker überführen.

Vierte Gruppe.

Kohlehydrate.

§. 59.

Die Kohlehydrate sind meist neutrale, indifferente Verbindungen, d. h. sie besitzen weder einen sauren noch basischen Charakter; alle sind nicht-flüchtig, geben bei der trockenen Destillation saure Producte, und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure.

Sie sind ferner farblos, geruch- und geschmacklos, in Bezug auf ihre Löslichkeit jedoch zeigen sie die abweichendsten Eigenschaften. Alle sind fest, theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Starke Säuren zersetzen sie unter Bildung von Oxal-, Zucker- und Schleimsäure. Verdünnte Säuren führen die meisten in Traubenzucker über. Salpetersäure verwandelt einige derselben in explosive Nitrokörper.

§. 60.

1. Cellulose.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 43,24, Wasserstoff 6,30, Sauerstoff 50,46.
Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die Cellulose, der wesentlichste, vielleicht auch der einzige Bestandtheil der Zellmembran der Pflanzen, daher im Pflanzenreiche allgemein verbreitet, findet sich im Thierreiche nur bei den untersten Stufen desselben. Man hat sie im Mantel von *Phallusia mammillaris*, in der knorpligen Hülle der einfachen Ascidien, in dem lederartigen Mantel der Cynthien, endlich im äusseren Rohre der Salpen nachgewiesen.

Die auf passende Weise gereinigte Cellulose besitzt je nach den Stoffen, aus denen sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Ansehen, und kommt mit dem Chitin darin überein, dass sie so, wie dieses, in gereinigtem Zustande gewöhnlich noch die Form des Gewebes zeigt, welches zu ihrer Bereitung diente. Im Allgemeinen aber ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Säuren (verdünnten) und Alkalien. Bei der trockenen Destillation giebt sie saure Producte (worunter Essigsäure) und ölige empyreumatische Stoffe. Durch Kochen mit Schwefelsäure

geht die Cellulose in Krümelzucker über. Durch Jod wird sie schön violett-blau gefärbt.

Starke Salpetersäure bewirkt eine Zersetzung der Cellulose, die hauptsächlich in der Bildung von Verbindungen besteht, in denen Wasserstoff durch NO_4 vertreten ist. Alle diese Verbindungen sind explodirend (Xyloidin, Schiessbaumwolle oder Pyrolignin).

§. 61.

2. Paramylon.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 44,44, Wasserstoff 6,18, Sauerstoff 49,38.

Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Diese dem gewöhnlichen Stärkemehl isomere Substanz wurde bislang nur in einer Infusorienspecies: *Euglena viridis* gefunden. Diese Infusorien enthalten eine grosse Anzahl von kleinen Körnern, welche beim Zerdrücken der Thiere unter dem Mikroskop reichlich austreten, ohne unter einander zusammenzuhängen. Diese Körner stellen nach ihrer Isolirung und Reinigung einen dem Stärkmehl ähnlichen Körper dar, dessen Eigenschaften folgende sind.

Das Paramylon stellt eine weisse körnige Masse dar, welche in verdünnter Kalilauge löslich ist, daraus aber wieder durch Salzsäure in Form eines durchscheinenden, opalisirenden, gelatinös aufgequollenen Körpers gefällt wird, wobei die ganze Flüssigkeit, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, zu einer geléeartigen Masse erstarrt. Sowohl in ursprünglicher, wie durch Kali veränderter Form sind die Körner in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich. Die eingetrocknete, durch Kali modificirte Substanz quillt in Wasser auf. Die unveränderten Körner sind weiss, den Weizenstärkekörnern sehr ähnlich, nur viel kleiner als diese. Die eingetrocknete, durch Kali etc. gereinigte Substanz, stellt kleine unregelmässige durchscheinende, schwach gelblich gefärbte gummiähnliche Stückchen dar, die zähe sind, sich nur sehr unvollkommen zerreiben lassen, und ihr anhängendes Wasser erst bei 110° vollständig verlieren.

Beim Erhitzen schmilzt das Paramylon und verbrennt mit ähnlichem Geruche wie Zucker.

In kaustischem Ammoniak ist das Paramylon unlöslich; sind die kalischen Lösungen concentrirt, so scheidet angesäuerter Weingeist die Substanz, als unverändertes Paramylon, in weissen Flocken aus.

Salzlösungen sind ohne Wirkung auf das Paramylon.

Wird die alkalische Lösung mit starkem (nicht angesäuertem) Alkohol versetzt, so fällt eine Verbindung heraus, welche weiss und flockig ist, aber immer etwas Kohlensäure enthält. Diese Verbindung ist durch Kohlensäure leicht zerlegbar, und letztere scheidet, längere Zeit hindurch als Gas in die alkalische Lösung geleitet, das Paramylon fast rein aus.

Das Paramylon wird weder durch verdünnte Schwefelsäure, noch durch Diastase in Zucker verwandelt.

Längere Zeit mit rauchender Salzsäure gekocht, wird es in eine gährungsfähige Zuckerart verwandelt.

Wird das Paramylon auf 200° C. erhitzt, so färbt es sich bräunlich, ohne zu schmelzen, und giebt dann an Wasser einen Körper ab, welcher geschmacklos ist und beim Eindampfen eine gummiähnliche, in Weingeist unlösliche Substanz zurücklässt.

Bei Behandlung des Paramylons mit Salpetersäure wird reichlich Oxalsäure gebildet.

Jod bewirkt nicht die für Stärkmehl charakteristische blaue Färbung.

Darstellung. Dieselbe ist eine sehr umständliche. Eine möglichst grosse Menge von *Euglena viridis* wird zur Entfernung des Farbstoffs, zuerst mit Aether und Weingeist, und dann durch ein kochendes Gemenge von Weingeist und Salzsäure extrahirt; der mit Wasser angerührte Rückstand wird auf ein baumwollenes Tuch gebracht, welches die Paramylonkörner durchtreten lässt, die Hüllen der Thiere aber zurückhält. Aus dem durchlaufenden, milchig getrübten Wasser setzen sich nach längerem Stehen die Paramylonkörner als ein blendend weisser Bodensatz ab.

Zur weiteren Reinigung wird dieser gut ausgewaschene Bodensatz in verdünntem Kali aufgelöst und durch Salzsäure niedergeschlagen, Operationen, die öfter wiederholt werden müssen. Schliesslich wird das Paramylon aus der kalischen Lösung durch ein Gemisch von Salzsäure und Weingeist, von denen der letztere etwas Farbstoff aufnimmt, niedergeschlagen, und der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen.

Nachweis. Das Paramylon ist charakterisirt durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Jod, durch die Unfähigkeit, sich mittelst Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Diastase in Zucker zu verwandeln, sowie dadurch, dass es durch rauchende Salzsäure in Zucker und durch Erhitzen in eine gummiähnliche Substanz übergeht. Gewissheit in letzter Instanz giebt die Elementaranalyse.

§. 62.

3. Glykogen. Thierische Stärke.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 44,45, Wasserstoff 6,17, Sauerstoff 49,38.

Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Dieses Kohlehydrat ist vor allem ein Bestandtheil der Leber, findet sich aber ausserdem in vielen embryonalen Organen und pathologischen Neubildungen, in mehreren Organen bei Diabetes, im Fleische herbivorer Thiere.

Schneeweisses, mehlartiges Pulver, unter dem Mikroskope völlig

amorph (Unterschied von Stärke), in Wasser aufquellend und beim Erwärmen sich rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit lösend, die auf Zusatz von Aetzkali klar wird.

Die wässerigen Lösungen des Glykogens zeigen starke rechtsseitige Polarisation.

In Alkohol und Aether ist das Glykogen unlöslich.

Speichel, Bauchspeichel, Lebersaft, Blut, Diastas, ebenso aber auch verdünnte Säuren verwandeln das Glykogen in seiner Lösung rasch in Traubenzucker.

Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in Xyloidin, in der Wärme in Oxalsäure.

Jod bewirkt maronenbraune bis dunkelrothe, aber nicht die für Stärke charakteristische blaue Färbung.

Kupferoxyd-Ammoniak löst Glykogen zu einer blauen Flüssigkeit auf, Salzsäure schlägt es aus dieser Lösung wieder nieder.

Fügt man zu Glykogenlösung etwas Kupfervitriol und hierauf Aetzkali, so löst sich das gefällte Kupferoxydhydrat auf, beim Erwärmen wird aber kein Kupferoxydul ausgeschieden.

Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt.

Darstellung. Die durch Ausspritzen der blutleer gemachten Leber von Kindern oder auch Erwachsenen mit kaltem Wasser erhaltenen opalisirenden, flockig getrübten Flüssigkeiten werden mit Essigsäure angesäuert, rasch aufgekocht, von dem entstandenen Eiweisscoagulum rasch abfiltrirt, und die Filtrate mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90⁰ vermischt. Der entstandene flockige Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und hierauf in Wasser gelöst; die wässerige Lösung wird abermals mit etwas Essigsäure versetzt und zum Kochen erhitzt, wobei sich der Rest der gelösten Albuminate abscheidet, die man abfiltrirt. Das Filtrat, mit dem mindestens dreifachen Volumen Alkohols von 90⁰ vermischt, liefert das Glykogen in Gestalt eines schneeweissen, flockigen Niederschlages. Derselbe auf einem Filter gesammelt, wird zur Entfernung einer geringen Menge Fett mit Aether behandelt und hierauf getrocknet.

Nachweis. Gründet sich auf die Reindarstellung und das Verhalten gegen die oben angegebenen Reagentien. Von der Stärke lässt sich das Glykogen leicht durch die mikroskopische Prüfung (amorphe Körnchen und Abwesenheit der Stärkekörner), durch sein Verhalten zu Wasser und zu Jod unterscheiden. Weiterhin ist die leichte Ueberführbarkeit des Glykogens in Zucker zu constatiren. Bei der Darstellung des Glykogens ist möglichst rasch zu verfahren, da in den Geweben, in denen es bisher gefunden wurde, meist auch zuckerbildende Fermente enthalten sind.

§. 63.

4. Dextrin. Stärkegummi.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 44,45, Wasserstoff 6,17, Sauerstoff 49,38.

Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Vorkommen. Im Pferdefleische, im Blute der Herbivoren (vorzüglich im Blute der Lungen), in der Leber mit Hafer gefütterter Pferde, im Darminhalte nach dem Genusse von Amylaceïs.

Sowie es aus thierischen Objecten gewonnen wird, lockeres, weisses Pulver, in Wasser erst durchscheinend werdend, sich dann aber lösend. Unlöslich in Alkohol und Aether, farb- und geschmacklos.

Die wässerigen Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ab (specif. Drehung etwa + 150°) und besitzen im concentrirten Zustande Klebkraft.

Alkohol fällt das Dextrin aus den wässerigen Lösungen in Gestalt einer dickflüssigen Masse.

Die wässerigen Lösungen des Dextrins werden nicht gefällt durch Bleizucker, Bleiessig, schwefelsaures Eisenoxyd und Barytwasser; gefällt dagegen werden sie durch Kalkwasser, mit Ammoniak versetztem Bleiessig, sowie durch Zinnchlorür.

Setzt man zu Dextrinlösungen etwas Kali und Kupfervitriol, so erhält man eine dunkelblaue Lösung, aus der sich beim Erwärmen nur Spuren von Kupferoxydul abscheiden.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium färbt Dextrinlösungen röthlich-violett. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Dextrin Oxalsäure, aber keine Schleimsäure.

Verdünnte Schwefelsäure, Speichel, sowie auch Diastas, führen Dextrin sehr leicht in Zucker über.

Mit etwas Käse und Kreide der Gährung überlassen, liefert es Gährungs-Milchsäure.

Darstellung. Limpricht stellte das Dextrin aus Pferdefleisch dar, indem er das fein zerhackte Fleisch (200 Pfd.) mit kaltem Wasser anrührte, colirte, den Rückstand auspresste, die erhaltenen Flüssigkeiten durch Aufkochen von Albumin befreite, mit Barytwasser ausfällte, das Filtrat in flachen Schalen auf dem Wasserbade eindampfte, und nach dem Auskrystallisiren des Kreatins die Flüssigkeit noch weiter concentrirte. Es schieden sich gallertige Massen ab, die aus Dextrin und einer krystallinischen Substanz bestanden. Dieselben wurden in Wasser gelöst, die kalte Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und mit absolutem Alkohol gefällt. Die von den gallertigen Massen abfiltrirte Flüssigkeit, die noch viel Dextrin enthielt, wurde ebenfalls mit absolutem Alkohol gefällt.

Das so erhaltene unreine Dextrin wurde durch wiederholtes Fällen der kalten wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit absolutem Alkohol gereinigt.

Nachweis. Gründet sich auf die Reindarstellung und die Constatirung der Eigenschaften. Von der Stärke unterscheidet sich das Dextrin durch seinen Amorphismus, sein Verhalten zu Wasser und zu Jod; vom Glykogen durch die Form seiner Ausscheidung aus den wässerigen Lösungen mittelst Alkohol, ferner durch den Mangel der Opalescenz seiner Lösungen, und durch sein Verhalten gegen Jod und Bleiessig.

§. 64.

5. Krümelzucker, Traubenzucker, Harnzucker.

Zusammensetzung. In 100 Theilen.

Wasserfrei:	Kohlenstoff . . .	40,00.	Krystallisirt . . .	36,36.
	Wasserstoff . . .	6,66.	. . . .	7,07.
	Sauerstoff	53,34.	. . . .	56,57.
		100,00.		100,00.
	Formel:	$C_{12}H_{12}O_{12}$.		$C_{12}H_{12}O_{12} + 2$ aq.

Vorkommen: Normal im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genusse stärkmehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, — im Blute (in grösserer Menge im Lebervenenblute), — im Muskelgewebe, in der Lymphe, im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerei, und zwar im Eierweiss und Eidotter, — im Harn des Fötus der Kuh von 5 bis zu 7 Monaten, und in dem des Schafes von 2 Monaten, — in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit von Rindern, Schafen und Schweinen, in der Leber, in der Thymus, im Harn schwangerer Frauen. Das Vorkommen des Zuckers im normalen Harn ist zweifelhaft. Pathologisch findet sich der Traubenzucker in grosser Menge im Harn bei *Diabetes mellitus*, vielleicht auch bei anderen Krankheiten, nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*, ferner im Blute bei Diabetes, im Speichel, im Erbrochenen, im Schweisse, in Nieren, Milz, Lungen, den Fäces.

Der rein dargestellte Krümelzucker krystallisirt selten deutlich, sondern erscheint gewöhnlich in warzigen, krümlichen, auch wohl blumenkohlähnlichen Massen, zuweilen jedoch auch in Blättchen von rhombischem Habitus. Er ist weiss oder auch wohl gelblich (nimmt aber mit der Zeit eine etwas dunklere Farbe an), geruchlos, weniger süss wie Rohrzucker, süsser wie Milchzucker, in $1^1/_3$ seines Gewichtes kaltem Wasser löslich, in kochendem in jedem Verhältniss. Er ist ferner löslich in wasserhaltigem Weingeist, schwer löslich aber in absolutem Alkohol. Bei 100° C. verliert er sein Krystallwasser (2 Aeq.), stärker erhitzt wird er zu Caramel, liefert dann saure Destillationsproducte und eine voluminöse glänzende, schwer verbrennliche Kohle. Er ist direct gährungsfähig.

d. h. er zerfällt bei Gegenwart von Hefe und bei mittlerer Temperatur in Kohlensäure und Weingeist. $C_{12}H_{12}O_{12}$ geben 2 Aeq. Alkohol $= C_8H_{12}O_4$ und 2 Aeq. Kohlensäure $= C_4O_8$. In Berührung mit thierischen Membranen und eiweissartigen Körpern liefert er Milch- und Buttersäure. Salpetersäure verwandelt ihn in Zuckersäure und Oxalsäure. Seine wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die wässerige Lösung des Traubenzuckers besitzt nach längerem Stehen, oder, wenn sie erhitzt war und erkalten gelassen wurde, die constante specifische Drehung $\alpha = + 53{,}5^0$. Unmittelbar nach der Lösung ist die Drehung stärker. Der Krümelzucker bildet endlich, wie der Rohrzucker, mit Kali, Kalk und Bleioxyd sogenannte Saccharate, mit Kochsalz eine schön krystallisirte Verbindung.

Verhalten der Zuckerlösungen.

1. Wird eine Zuckerlösung in einem Kolben mit etwas Hefe versetzt, und der Kolben durch eine Gasleitungsröhre, entweder mit einer durch Quecksilber gesperrten Glocke, oder mit Barytwasser durch eine rechtwinklig gebogene, unter das Niveau des Barytwassers tauchende, Glasröhre in Verbindung gesetzt, und der Apparat in einer mittleren Temperatur von 12 bis 25° C. erhalten, so trübt sich die Zuckerlösung nach kurzer Zeit, sie beginnt bedeutend zu schäumen, und es entwickeln sich sehr regelmässig auf einander folgende Gasblasen, welche sich als Kohlensäure zu erkennen geben. Je nach der Menge der Zuckerlösung hört die Gasentwickelung nach kürzerer oder längerer Zeit auf, die Flüssigkeit wird klar, sie hat ihren süssen Geschmack vollständig verloren und dafür einen weinigen angenommen (Gährung).

2. Wird eine Zuckerlösung mit etwas Aetzkali versetzt und dann schwefelsaures Kupferoxyd hinzugefügt, so entsteht entweder kein Niederschlag, oder der bereits gebildete löst sich alsbald zu einer schön blauen Flüssigkeit wieder auf; wird nun gelinde erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit orangegelb, trübt sich, und lässt endlich einen gelbrothen Niederschlag von Kupferoxydul fallen (Trommer's Probe).

Kalische Zuckerlösungen besitzen somit die Fähigkeit, Kupferoxydsalze zu reduciren.

3. Versetzt man eine Zuckerlösung mit einer alkalischen Wismuthoxydlösung (bezüglich ihrer Bereitung vergl. S. 52) und kocht einige Minuten, so tritt sehr bald eine tiefbraune, zuletzt eine schwarze Färbung der Flüssigkeit ein, und beim Stehen scheidet sich ein schwarzes Pulver ab (Böttcher's Probe).

4. Setzt man zu Lösungen von Krümelzucker Kalilauge und kocht, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich braunroth, setzt man dann Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein eigenthümlicher stechender Geruch, zum Theil an jenen des gebrannten Zuckers, zum Theil an jenen der Ameisensäure erinnernd (Moore, Malaguti, Heller).

5. Setzt man zu verdünnten Traubenzuckerlösungen eine mit koh-

lensaurem Natron alkalisch gemachte Lösung von Indigcarmin und kocht, so färbt sich die Zuckerlösung, wenn sie nicht zu concentrirt ist, zuerst grün, dann purpurroth, bei mehr Zucker rein roth, und endlich gelb. Schüttelt man nun die noch heisse Lösung, so färbt sie sich wieder purpurroth, dann grün, und schliesslich blau. Bei längerem Stehen nimmt sie aber wieder gelbe Färbung an. Diese Reaction ist sehr empfindlich (Mulder, Neubauer).

6. Bringt man zu Traubenzuckerlösungen eine Auflösung von gereinigter Ochsengalle und setzt allmählich, bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages, reine concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit blass kirschroth, purpurfarben, und endlich schön dunkelviolett. Wird die Schwefelsäure zu rasch und in zu grossem Ueberschuss zugesetzt, so tritt beträchtliche Erhitzung ein, und statt der schönen, purpurvioletten Färbung erscheint eine braunrothe. (Pettenkofer's Probe.)

7. Wird Traubenzuckerlösung mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abgedampft, so bleibt ein schwarzer, glänzender Rückstand (Runge). Salzsäure wirkt ähnlich (Reich).

8. Versetzt man eine verdünnte Traubenzuckerlösung mit einer mit Ammoniak versetzten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und kocht einige Minuten lang, so überziehen sich die Wände der Proberöhre mit einem glänzenden Silberspiegel. Dabei ist aber zu bemerken, dass auch andere Stoffe, wie Aldehyd, Weinsäure u. a. m., ein gleiches Verhalten zeigen.

9. Wird ein mit Zinnchlorid getränktes und getrocknetes rein wollenes Gewebe (Merino) mit Krümelzuckerlösung befeuchtet und auf 100^0 erwärmt, so bildet sich an der Stelle, wo die Befeuchtung stattgefunden, ein glänzend schwarzer Fleck (Maumené). Dieselbe Erscheinung bewirken aber ausser dem Zucker auch die übrigen Kohlehydrate.

10. Wird eine alkoholische Lösung von Traubenzucker mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali versetzt, so scheidet sich Traubenzuckerkali ($2\,KO, C_{12}H_{12}O_{12}$) sofort in weissen Flocken aus, die sich allmählich als ein halbflüssiger Niederschlag zu Boden setzen. An der Luft zerfliesst derselbe und zieht Kohlensäure an.

11. Sättigt man eine Traubenzuckerlösung mit Kochsalz und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt (oft erst nach längerer Zeit) die Kochsalzverbindung: $NaCl, 2\,(C_{12}H_{12}O_{12}) + 2\,HO$, in ziemlich grossen, farblosen und durchsichtigen, doppelt sechsseitigen Pyramiden. Die Krystalle sind in starkem Weingeist schwerer löslich, als Traubenzucker, in Wasser jedoch leicht löslich.

12. Durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd werden Traubenzuckerlösungen nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt.

Darstellung. Aus diabetischem Harne gewinnt man den Krümel-

zucker in der Regel am leichtesten auf folgende Weise. Der Harn wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und hingestellt. Nach längerer, keineswegs näher bestimmbarer Zeit krystallisirt der Zucker in krümlichen, gelblichen Massen. Zuweilen gelingt es, die Krystallisation dadurch zu befördern, dass man den syrupartigen Rückstand wiederholt mit Aether übergiesst und diesen freiwillig verdunsten lässt. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol (welcher Harnstoff, Extractivstoffe etc. auflöst) und wiederholtes Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Weingeist und Wasser erhält man den Zucker reiner.

Aus der Kochsalzverbindung stellt man sich den Harnzucker chemisch rein dar, indem man die Krystalle in Wasser löst und mit schwefelsaurem Silberoxyd fällt; die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, welcher den Zucker löst. Durch wiederholte Krystallisation wird er vollkommen rein erhalten (Lehmann).

Nachweis. Der Nachweis des Traubenzuckers wird, abgesehen von seiner im Allgemeinen schwierigen Reindarstellung, geliefert: 1. durch die Ermittelung der Circumpolarisation und der specifischen Drehung; 2. durch die Gährungsprobe; 3. durch die Trommer'sche Probe. Die Reactionen mit alkalischer Wismuthoxydlösung, mit Kali, mit Indigcarmin u. s. w. können unter Umständen zur weiteren Bestätigung verwendet werden, sind aber für sich ungenügend. Die Darstellung der Kochsalzverbindung ist zum Nachweise des Traubenzuckers ebenfalls zu verwerthen, gelingt aber nicht immer leicht.

I. Ermittelung des Zuckers im Harn.

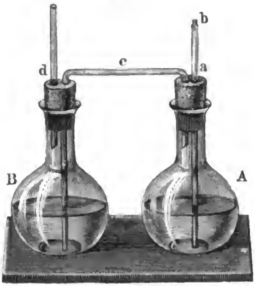
Der unwiderleglichste Beweis für die Gegenwart des Zuckers im Harn wird durch die Reindarstellung desselben in Substanz geliefert; allein abgesehen davon, dass diese Darstellung nur gelingt, wenn der Harn einigermaassen erhebliche Mengen von Zucker enthält, findet sich in diabetischem Harn zuweilen eine bedeutende Menge Zucker, der vollkommen unkrystallisirbar ist, und sich in dieser Beziehung sowohl, als auch in Bezug auf sein Rotationsvermögen (er lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab) wie Fruchtzucker verhält. In solchen Fällen bleibt der Rückstand Monate lang syrupartig und zeigt keine Spur von Krystallisation. Zur Ermittelung des Zuckers im Harn verfährt man daher am besten wie folgt:

1. Man fülle eine Proberöhre zur Hälfte mit dem Harn, versetze mit Kalilauge (ein Ueberschuss schadet nichts) und erwärme einige Secunden ganz gelinde über der einfachen Weingeist- oder Gaslampe. (Entsteht ein bedeutender Niederschlag von phosphorsauren Erden, so filtrire man.) Man setzt nun vorsichtig so lange von einer verdünnten Kupfervitriollösung zu, als sich der entstehende Niederschlag noch zu einer lasurblauen Flüssigkeit löst, und erwärmt gelinde. Ist Zucker vorhanden, so werden sich in der Flüssigkeit sehr bald gelbe Streifen zeigen,

welche mehr und mehr zunehmen, und endlich wird die ganze Flüssigkeit von ausgeschiedenem Kupferoxydul eine schön gelbrothe Färbung annehmen. Wird die Röhre ruhig hingestellt, so sinkt das Kupferoxydul als ein gelbrother Niederschlag allmählich zu Boden. Auch in der Kälte erfolgt nach einiger Zeit die Reduction des Kupferoxyds vollständig. Kochen ist bei dieser Reaction zu vermeiden, da auch andere Stoffe, namentlich eiweissartige, aus alkalischen Lösungen etwas Kupferoxydul ausscheiden.

2. Man construire sich einen sogenannten Fresenius'schen Kohlensäureapparat, Fig. 41, und wähle dazu die Kölbchen von ungefähr 75 bis 90 Gramm Inhalt. In das Kölbchen *A* gebe man 30 bis 40 Gramm Harn, etwas Weinsäure (ein paar Tropfen) und etwas Bierhefe, — in das Kölbchen *B* Barytwasser, und zwar so viel, dass es ungefähr bis zur Hälfte damit angefüllt ist. Der Apparat wird nun durch die Korke luftdicht verschlossen, und bei einer Temperatur von 15 bis 25° C. am besten in einer Brütmaschine sich selbst überlassen. Bei Gegenwart von Zucker geht die Gährung mit den oben angegebenen Erscheinungen sehr regelmässig vor sich. Die Kohlensäure wird vom Barytwasser vollständig absorbirt, und es scheidet sich der kohlensaure Baryt als ein blendend weisses Pulver im Kölbchen *B* aus, während im Kölbchen *A* eine weinig riechende Flüssigkeit zurückbleibt.

Fig. 41.



3. Eine dritte Probe des Harns wird mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, und in einer Proberöhre über der einfachen Weingeist- oder Gaslampe gekocht; bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Flüssigkeit nach und nach braunroth, und concentrirte Salpetersäure entwickelt daraus einen eigenthümlich süsslichen und zugleich stechenden Geruch.

4. Eine vierte Probe versetze man mit alkalischer Wismuthoxydlösung und verfahre, wie unter Nr. 3 bei den Reactionen des Traubenzuckers angegeben ist.

5. 100 bis 150 Grm. Harn werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet, und zur Krystallisation hingestellt. Den Rückstand kann man ausserdem noch auf süssen Geschmack prüfen.

Unter der Voraussetzung, dass sonst keine circumpolarisirende Substanzen zugegen sind, kann Zucker im Harne auch durch sein Circumpolarisationsvermögen erkannt werden.

Die drei ersten Methoden sind in ihrer Vereinigung in der Regel

zum Nachweise des Zuckers im Harne vollkommen genügend, und nur wenn die Menge des Zuckers im Harne sehr gering ist, können sie, mit dem ursprünglichen Harne angestellt, kein oder ein zweifelhaftes Resultat geben. Wünscht man sich mit Sicherheit von der Abwesenheit oder Gegenwart von Spuren Zucker zu überzeugen, so dampfe man den fraglichen Harn im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ab, erschöpfe den Rückstand mit Weingeist von 0,82, verdunste die alkoholische Lösung, nehme den Rückstand mit Wasser auf, und prüfe mit Kalilauge und Kupfervitriol. Ist auch nur eine Spur Zucker zugegen, so wird die Reaction eintreten.

II. Nachweis des Zuckers im Blute, Chylus, in serösen Flüssigkeiten überhaupt, und in der Leber.

Wenn Zucker im Blute vorhanden ist, so findet er sich im Plasma desselben aufgelöst, und geht daher bei der Gerinnung des Blutes in das Serum über. Ist der Zuckergehalt des Blutes sehr bedeutend, so schmeckt nach dem Verdampfen des Serums der Rückstand deutlich süss. Um seine Gegenwart nachzuweisen, verdunste man das Serum (so viel wie möglich) nahe bis zur Trockne, und extrahire mit wasserhaltigem Weingeist. Der alkoholische Auszug verdunstet, setzt allmählich Flocken und membranartige Stoffe ab, die sich in Weingeist nicht mehr lösen. Der Rückstand wird abermals mit Weingeist ausgezogen, das alkoholische Extract verdunstet, mit Wasser aufgenommen, und in der wässerigen Lösung mit Kalilauge und Kupfervitriol geprüft. Um die Gährungserscheinungen beobachten zu können, müsste die Menge des vorhandenen Zuckers im Blute bedeutender sein, als sie gewöhnlich zu sein pflegt. Statt das Serum zur Untersuchung zu verwenden, kann man auch das frische Blut mit Alkohol versetzen, wodurch alle eiweissartigen Bestandtheile gefällt werden, das Filtrat verdunsten, wiederholt mit Weingeist und endlich mit Wasser aufnehmen, und wie oben prüfen.

Hat man sehr geringe Mengen Zucker in Blut, Eiern, im Chylus, in der Leber etc. nachzuweisen, so extrahire man mit Weingeist, verdunste, nehme mit Wasser auf, setze ein oder zwei Tropfen Essigsäure zu, dampfe bis zur Trockne ein, löse abermals in Wasser auf, und prüfe wie oben. Auch kann man den alkoholischen Auszug mit einer alkoholischen Kalilösung fällen, den Niederschlag von Zuckerkali in Wasser auflösen, und mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd prüfen; wenn auch nur eine Spur Zucker vorhanden war, wird man die schönste und schärfste Reaction erhalten (Lehmann).

Zur Ermittelung des Zuckers in der Leber verwandelt Cl. Bernard die Lebersubstanz in einer Reibschale in Brei, oder schneidet sie mit einem Messer in kleine Stücke, und fügt dann ungefähr das Doppelte ihres Gewichtes Wasser hinzu. Man kocht einige Minuten unter beständigem Umrühren, colirt und benutzt nun diese erste Leberabkochung

zur Extraction einer zweiten Parthie Lebersubstanz, dann einer dritten u. s. w. und erhält so ein opalisirendes, gelblich weisses Decoct, in dem sich direct der Zucker auf die gewöhnliche Weise nachweisen lässt. Indessen dürfte es jedenfalls zweckmässiger sein, das Leberdecoct im Wasserbade abzudampfen, den Rückstand mit Weingeist auszuziehen, und wie oben angegeben, weiter zu behandeln.

§. 65.

6. Milchzucker.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 40,07, Wasserstoff 8,33, Sauerstoff 51,60 (krystallisirt).

Formel: $C_{24}H_{22}O_{22} + 2$ aq.

Vorkommen. In der Milch aller Säugethiere. Pathologisch im milchähnlichen Inhalte gewisser Pseudoorganisationen (Lactocele), und zuweilen im Secrete der männlichen Brustdrüse.

Der krystallisirte Milchzucker bildet weisse, spiegelnde, vierseitige, mit vier Flächen zugespitzte Säulen, ist hart, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt wenig süss, dabei sandig, und ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als alle übrigen Zuckerarten; darin ist es begründet, dass er unter keinen Umständen als Syrup erscheint. In absolutem Weingeist ist er unlöslich. Die wässerigen Lösungen des Milchzuckers drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, und zwar kalt bereitete stärker als heiss bereitete, nach längerem Stehen verschwindet aber die stärkere Drehung der kalt bereiteten. Die specifische Drehung ist $+ 58{,}2^0$. Bis auf 130^0 erhitzt, verliert er sein Krystallwasser, noch stärker erhitzt, geht er in Lactocaramel über. Er ist gährungsfähig, muss aber vorher in Lactose, eine dem Traubenzucker isomere, gährungsfähige Zuckerart, verwandelt sein. Diese Umwandlung erfolgt durch verdünnte Säuren, und unter gewissen Umständen wahrscheinlich auch durch Weinsäure, Traubensäure, Sauerteig. Unter dem Einflusse in Zersetzung befindlichen Käsestoffs verwandelt er sich in Milchsäure. In einer späteren Periode dieses Umwandlungsprocesses bildet sich neben der Milchsäure auch Buttersäure. Salpetersäure verwandelt ihn in Schleimsäure: ein unlösliches, blendend-weisses, geschmack- und geruchloses Pulver; ferner in Oxalsäure und Kohlensäure. Neben der Schleimsäure wird aber auch active Weinsäure gebildet. Sowie die übrigen Zuckerarten bildet der Milchzucker Saccharate. Der Milchzucker reducirt schon in der Kälte alkalische Kupferoxydlösungen, doch ist sein Reductionsvermögen geringer als jenes des Traubenzuckers.

Gegen alkalische Wismuthoxydlösungen, Silberoxyd und Indigo verhält er sich wie der Traubenzucker.

Durch Hefe geht er zuerst in Lactose über, dann aber in Alkohol und Kohlensäure.

Darstellung. Der Milchzucker wird im Grossen in den Käsefabri-

ken durch Abdampfen der Molken bis zur Krystallisation erhalten. Im Kleinen stellt man sich denselben dar, indem man Kuhmilch mit etwa dem fünften Theile gebranntem, fein gepulvertem Gyps bis zum Kochen erhitzt, zur Trockne verdunstet, dann den Rückstand mit Aether, welcher das Fett auszieht, und endlich mit Weingeist erschöpft. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Nachweis. Die Ermittelung des Milchzuckers ist mit keinen grossen Schwierigkeiten verbunden. Als Zucker überhaupt wird er durch seinen süssen Geschmack, die Reduction der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Aetzkali, und durch die wenn gleich schwieriger einzuleitende Gährung erkannt. Vom Krümelzucker aber unterscheidet er sich ebenfalls genügend: durch seine Unlöslichkeit in absolutem Alkohol, die deutliche Krystallform, die viel später erfolgende Zersetzung durch Ferment, und endlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, welche damit erwärmt, Schleimsäure abscheidet. Zur Prüfung bereite man sich, wie beim Harnzucker, alkoholische Auszüge, verdunste, nehme mit Wasser auf, ermittele auf bekannte Weise die Gegenwart von Zucker überhaupt, und dann durch Prüfung der ausgeschiedenen Krystalle mit Salpetersäure die Natur der Zuckerart.

§. 66.

7. Inosit.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 40,00, Wasserstoff 6,66, Sauerstoff 53,34.

Formel: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Krystallisirt: $C_{12}H_{12}O_{12} + 4$ aq.

Vorkommen. Im Herzmuskel, Pferdefleisch, Ochsenblut, in der Echinococcusflüssigkeit von Schafen, in der Leber, Lunge, im Gehirn, in der Milz, den Nieren; pathologisch im Harn bei Morbus Brighti, Urämie, Diabetes mellitus (zuweilen) an Stelle des früher vorhandenen Zuckers, Gehirntumoren, bei Cholerareconvalescenten, ferner in den willkürlichen Muskeln von Säufern oft in erheblicher Menge.

Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschiessende und dann 6 bis 8 Millimeter lange Krystalle, dem klinorhombischen System angehörend. Die Grundform wahrscheinlich ein klinorectanguläres Prisma. Funke Atl. Taf. VI, Fig. 6. Sie verwittern an der Luft, schmecken deutlich und schnell süss, sind in Wasser leicht löslich, schwer in starkem Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Aus der kochenden weingeistigen Lösung krystallisirt der Inosit beim Erkalten fast vollständig in kleinen, glänzenden, cholestearinähnlichen Blättchen von Perlmutterglanz.

Mit Salzsäure zur Trockne abgedampft, wird er nicht verändert, ebensowenig beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Wird der Inosit über 210° C. erhitzt, so schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, welche, rasch erkalten gelassen, zu spiessigen Krystallen erstarrt, beim langsamen Erkalten dagegen zu einer hornartigen amorphen Masse wird. Stärker erhitzt, verbrennt der Inosit mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Ganz concentrirte Kalilauge bringt beim Erwärmen keine Farbenveränderung hervor, und beim Erwärmen mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erfolgt keine Reduction des Kupferoxyds; auch die Pettenkofer'sche Probe giebt nicht die Reaction der Zuckerarten.

Der Inosit ist der weingeistigen Gährung nicht fähig, wird aber eine Lösung desselben mit Käse, Kreide und Wasser bei mittlerer Temperatur längere Zeit sich selbst überlassen, so bildet sich Milchsäure und Buttersäure.

Wird Inositlösung oder eine inosithaltige Mischung mit Salpetersäure auf Platinblech fast bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium übergossen und dann vorsichtig bis zur Trockne verdunstet, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, die noch 1 Milligramm Inosit erkennen lässt.

Darstellung. Scherer erhielt diesen Körper aus der Kreatinmutterlauge der Fleischflüssigkeit nach Abscheidung der flüchtigen Säuren durch Versetzen der rückbleibenden Flüssigkeit mit starkem Weingeist. Dieselbe trübt sich bald, worauf man ruhig stehen lässt. Nach und nach krystallisirt schwefelsaures Kali heraus, bei fortgesetztem Zusatz von Weingeist aber neben ihm der Inosit, welcher nach Abgiessen der Mutterlauge entweder mechanisch, oder durch Behandlung mit wenig warmem Wasser getrennt wird, welches den Inosit aufnimmt, und beim Erkalten in schönen Krystallen absetzt.

Nachweis. Der Inosit wird durch seine Zusammensetzung als Kohlehydrat erkannt, von den Zuckerarten aber durch sein Verhalten gegen Hefe, Kali und Kupfervitriol, endlich durch seine Krystallform leicht unterschieden. Die Reaction mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium charakterisirt ihn überdies hinlänglich.

Scyllit. Ein in mehreren Organen der Plagiastomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Haifisches von Frerichs und Städeler aufgefundener, dem Inosit sehr ähnlicher Stoff. Krystallisirt aber in abweichender Krystallform, ist schwer löslich in Wasser und giebt nicht die Inositreaction mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium. Ist in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich.

Anhang.

Wir reihen an die Kohlehydrate als ein Glucosid, d. h. eine gepaarte Zuckerverbindung, an:

§. 67.

Chitin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 46,32, Wasserstoff 6,40, Stickstoff 6,14, Sauerstoff 41,14.
Formel: $C_{18}H_{15}NO_{12}$.

Vorkommen. In den Körperdecken der Gliederthiere und den Anhängen derselben (Stacheln, Schuppen, Haare), in den Auskleidungen der offenen Körperhöhlen der Arthropoden (Trachea, Darm), wahrscheinlich auch in den Mutterblasen der Echinococcen.

Rein dargestellt: weisser, amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, die Form des Gewebes zeigend, aus welchem er dargestellt wurde.

Schmilzt nicht beim Erhitzen und liefert eine Kohle, die noch immer die Gestalt des ursprünglichen Gewebes zeigt; giebt ferner trotz seines Stickstoffgehaltes saure Destillationsproducte.

Das Chitin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren, sowie in Alkalien (selbst concentrirter Kalilösung beim Kochen); längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Traubenzucker und Ammoniak. Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure lösen es ohne Färbung; in dieser Lösung bewirkt Gerbsäure nach der Neutralisation mit Ammoniak einen Niederschlag.

Darstellung. Am leichtesten erhält man das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und mässig concentrirter Kalilauge in der Wärme vollständig erschöpft.

Nachweis. Erkannt wird dieser Körper durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, durch die Eigenschaft, auf obige Weise dargestellt, stets noch die Form des verwendeten Thieres oder Gewebes zu zeigen, durch das Verhalten bei längerem Kochen mit Schwefelsäure, endlich durch die Elementaranalyse.

Fünfte Gruppe.

Organische Säuren.

I. Stickstofffreie organische Säuren.

§. 68.

Die im Thierkörper vorkommenden organischen Säuren sind darin mit geringen Ausnahmen nicht als freie Säuren enthalten, sondern als Salze, oder auch wohl als Glyceride, d. h. als zusammengesetzte Aether des dreiatomigen Alkohols: Glycerin. Die Salze derselben sind entweder neutrale, saure oder basische; die Basen theils Alkalien: Kali, Natron, Ammoniak, theils alkalische Erden: Kalk und Magnesia, auch wohl Eisenoxyd. Wenn wir in Nachstehendem die Eigenschaften zunächst der freien Säuren beschreiben, so geschieht es, weil bei weitem in den meisten Fällen ihre Erkennung auf der Abscheidung aus ihren Salzen und auf ihrer Reindarstellung beruht, andererseits auch die Natur der Verbindungen, in welchen sie im Organismus enthalten sind, nicht immer mit voller Sicherheit bekannt ist.

§. 69.

A. Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

Von diesen Säuren der allgemeinen Formel $CnHnO_4$, welche bekanntlich eine sehr vollständige homologe Reihe bilden, sind die flüchtigen Fettsäuren bei mittlerer Temperatur tropfbar flüssig, meist öliger Consistenz, farblos und von brennendem oder scharfem Geschmack, einige davon sind so flüchtig, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise verdunsten und dabei einen eigenthümlichen stechenden Geruch verbreiten. Unter 0^0 erstarren einige davon krystallinisch. Sie sind ohne Zersetzung destillirbar und sieden bei einer Temperatur, welche zur Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in einem bestimmten Verhältnisse steht. Um je 2 Aeq. C. steigt der Siedepunkt der Säuren um 19^0 C.

In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich, doch nimmt ihre Löslichkeit in dem Maasse ab, wie ihr C-Gehalt und ihr Siedepunkt steigt; sie röthen Lackmus stark und bilden mit Basen wohlcharakterisirte, meist lösliche und krystallisirbare Salze.

Die eigentlichen Fettsäuren: die höheren Glieder der homologen Reihe, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen im geschmolzenen Zustande auf Papier nicht wieder verschwindende Fettflecke und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt destilliren. In Wasser sind sie unlöslich, löslich dagegen in Aether und in siedendem Alkohol, woraus sie beim Erkalten herausfallen. Ihre alkoholischen Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Diese Fettsäuren sind entzündlich und brennen mit leuchtender, russender Flamme. Beim Erwärmen schmelzen sie noch unter 100° C. und zeigen einen constanten Schmelzpunkt. Derselbe steigt bei den einzelnen Gliedern mit ihrem C-Gehalte. Von ihren Salzen sind nur die der Alkalien (Seifen) in Wasser löslich. Die Fettsäuren sind als Glyceride in den Fetten enthalten.

Alle diese Säuren sind einbasisch.

Wir handeln von diesen Säuren nur die im Thierorganismus vorkommenden ab.

Flüchtige Fettsäuren.

§. 70.

1. Ameisensäure.

Procentische Zusammensetzung. Kohlenstoff 26,09, Wasserstoff 4,35, Sauerstoff 69,56.

Formel: $C_2H_2O_4$.

Vorkommen. In den Ameisen, wahrscheinlich auch in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten und den Brennhaaren der Processionsraupe (frei), an Basen gebunden im Schweiss, im Milzsafte, im Safte der Bauchspeicheldrüse, der Thymusdrüse, des Fleisches, im Gehirn, Blut und Harn.

Im concentrirten Zustande farblose, schwach rauchende, eigenthümlich stechend riechende Flüssigkeit, unter 0° krystallisirend, von 1,2353 specif. Gewicht und + 100° C. Siedepunkt. In Dampfform brennbar. Höchst ätzend und auf der Haut blasenziehend; mit Wasser mischbar. In verdünntem Zustande angenehm sauer schmeckend.

Die Verbindungen der Ameisensäure mit Alkalien sind zerfliesslich, alle Salze hinterlassen beim Glühen entweder kohlensaure Verbindungen (die Salze der Alkalien und alkalischen Erden), oder Oxyde und Metalle. Alle Salze sind in Wasser löslich, in Alkohol aber die wenigsten.

1. Setzt man zu einem neutralen ameisensauren Salze Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Färbung an (ameisensaures Eisenoxyd).

2. Salpetersaures Silberoxyd schlägt freie Ameisensäure nicht, ameisensaure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der weisse,

schwer lösliche, krystallinische Niederschlag von ameisensaurem Silberoxyd wird schon in der Kälte dunkler, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Erhitzt man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage, so tritt sogleich vollständige Reduction ein, und die ganze Flüssigkeit nimmt von ausgeschiedenem, fein vertheiltem Silber eine schwarze Farbe an. Diese Reduction des Silberoxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung so verdünnt ist, dass kein Niederschlag mehr entsteht, oder wenn man freie Ameisensäure hat.

3. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in freier Ameisensäure keinen, in concentrirten Lösungen ameisensaurer Alkalien einen weissen Niederschlag von ameisensaurem Quecksilberoxydul. Derselbe wird nach sehr kurzer Zeit von ausgeschiedenem Quecksilber grau, in der Kälte tritt nach einiger Zeit, in der Wärme sogleich vollständige Reduction ein. Auch in verdünnten Lösungen und durch freie Ameisensäure erfolgt diese Reduction.

4. Wird freie Ameisensäure oder ein ameisensaures Alkali mit Quecksilberchlorid erwärmt, so fällt Calomel nieder. Nach längerem Kochen scheidet sich zugleich Metall ab.

5. Wird Ameisensäure oder ein ameisensaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser: ($C_2H_2O_4 = C_2O_2 + 2HO$).

6. Erwärmt man ein ameisensaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Ameisensäure mit ihrem charakteristischen Geruche; setzt man vorher etwas Alkohol zu, so entwickelt sich Ameisenäther, kennbar an seinem arrakähnlichen Geruche.

Nachweis. Wie die Ameisensäure nachgewiesen wird, ergiebt sich aus obigen Reactionen derselben; ihrem Nachweise muss aber ihre Isolirung vorangehen, welche in folgender Weise geschieht: Ist die Ameisensäure in einer Flüssigkeit aufzusuchen, so bringe man dieselbe in eine Retorte unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure; sind es feste Materien, so setze man die 5- bis 6fache Menge Wasser zu, zerquetsche oder menge wenigstens so gut wie möglich, und unterwerfe diese Masse ebenfalls der Destillation. Man wird gewöhnlich ein Destillat erhalten, welches nur schwach oder kaum merklich sauer reagirt, und mehr oder weniger opalisirt. Dieses Destillat sättige man mit kohlensaurem Natron, dampfe im Wasserbade ein, und unterwerfe den Rückstand, der, wenn er nur aus ameisensaurem Natron besteht, sehr zerfliesslich ist, mit verdünnter Schwefelsäure bei guter Abkühlung der Destillation. Ist Ameisensäure vorhanden, so wird nun eine deutlich saure Flüssigkeit von den Eigenschaften der verdünnten Ameisensäure übergehen, mit der man dann entweder gleich die obigen Reactionen anstellen, oder dieselbe abermals an Basen binden, und die betreffenden Salze ans der Lösung krystallisiren lassen kann. Ein Theil des ameisensauren Salzes wird dann zu den Reactionen verwendet.

In allen Fällen vermeide man bei der ersten Destillation einen Ueberschuss von Schwefelsäure, da durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die verschiedensten organischen Substanzen Ameisensäure erzeugt wird; man setze daher nur wenige Tropfen bis zur stark sauren Reaction zu, und setze aus diesem Grunde die Destillation nur so lange fort, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist.

Auch ist es zweckmässig, in diesem, sowie in allen ähnlichen Fällen, wo es sich um die Entbindung flüchtiger Säuren handelt, sich statt der Schwefelsäure der fixeren, und weniger leicht zersetzbaren Phosphorsäure zu bedienen.

Hat man Grund, die Gegenwart von freier Ameisensäure in einer Substanz anzunehmen, so kann man ohne Säurezusatz destilliren, welches Verfahren auch als Controle sehr zu empfehlen ist.

Sollten noch andere Säuren dieser Gruppe vorhanden, also das Destillat ein Gemenge sein, so kann man die Ameisensäure von den übrigen durch fractionirte Destillation trennen, da ihr Siedepunkt viel niedriger liegt, als der der übrigen Säuren.

§. 71.

2. Essigsäure.

Procentische Zusammensetzung. Kohlenstoff 40,00, Wasserstoff 6,67, Sauerstoff 53,33.

Formel: $C_4H_4O_4$.

Vorkommen. Zum Theil an Basen gebunden, zum Theil auch frei im Schweisse, im Safte der Milz und anderer Drüsen, im Muskelsafte, im Blute Leukämischer und im Blute von Thieren, welche mit Branntwein getränktes Futter erhielten, im Magen und seinem Inhalte nach dem Genusse von Amylaceïs, in der Galle.

Im concentrirtesten Zustande farblose, durchdringend und angenehm sauer riechende, scharf sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit von 1,063 specif. Gewicht und 119° C. Siedepunkt. Ist entzündlich, brennt mit blauer Flamme, krystallisirt unter + 17° C. Ueber + 17° C. ist sie flüssig. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Verdünnt besitzt sie die Eigenschaften des Essigs.

Die essigsauren Salze sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Beim Glühen werden sie zerlegt. Die mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis verwandeln sich dabei in kohlensaure Salze. Von den Salzen mit metallischer Basis lassen einige beim Glühen Metall, andere Oxyd zurück. Mit starken Basen destillirt, liefern sie Aceton.

1. Gegen Eisenchlorid verhalten sich die essigsauren Salze wie die ameisensauren.

2. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in den Lösungen neu-

traler essigsaurer Salze einen weissen, krystallinischen Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd, der in heissem Wasser ohne Reduction löslich ist, und sich beim Erkalten wieder krystallinisch absetzt. Ammoniak nimmt ihn leicht auf.

3. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in verdünnten Lösungen essigsaurer Salze anfangs keinen Niederschlag, nach kurzer Zeit aber bilden sich kleine Krystallflimmerchen von fettglänzendem Ansehen: essigsaures Quecksilberoxydul. Dasselbe ist in kochendem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Durch längeres Kochen wird das Salz theilweise zersetzt, und das ausgeschiedene metallische Quecksilber ertheilt dem Niederschlage eine graue Färbung.

4. Erwärmt man essigsaure Salze mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich Essigsäure, an ihrem Geruche kennbar. Erhitzt man die Salze aber mit einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, so entwickelt sich Essigäther, charakterisirt durch seinen lieblichen Geruch.

Nachweis. Zur Isolirung der Essigsäure von anderen, nichtflüchtigen Säuren und Verbindungen ist genau derselbe Weg einzuschlagen, der zur Isolirung der Ameisensäure angegeben wurde. Häufig kommt aber die Essigsäure mit anderen flüchtigen Säuren der Gruppe gemengt vor. Von der Ameisensäure trennt man sie leicht durch Kochen des Gemenges mit Quecksilberoxyd, wodurch die Ameisensäure zerstört wird; von den nachfolgenden Säuren durch die leichtere Krystallisirbarkeit ihrer Salze. Zur vollkommenen Sicherheit ist eines oder das andere ihrer Salze krystallographisch zu bestimmen, oder das Silbersalz zu verbrennen, und dadurch der Silbergehalt desselben zu bestimmen.

Das essigsaure Silberoxyd enthält 64,67 Proc. Silber.

Gegen Eisenchlorid verhält sich, ausser der Ameisensäure, auch die Rhodanwasserstoffsäure wie die Essigsäure. Wurde aber die rothe Färbung durch erstere Säure bewirkt, so scheidet sich, wenn die Lösung mit Ferrocyankalium gekocht wird, sehr bald Berlinerblau aus, was bei dem essigsauren Eisenoxyd nicht der Fall ist.

§. 72.

3. Propionsäure.

Procentische Zusammensetzung. Kohlenstoff 48,65, Wasserstoff 8,11, Sauerstoff 43,24.

Formel: $C_6 H_6 O_4$.

Vorkommen. Wahrscheinlich neben Buttersäure in gewissen Drüsensäften, im Schweisse, im Magensafte, im Erbrochenen bei der Cholera, im vergohrenen diabetischen Harn, in der Galle.

Die concentrirteste Säure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche

bei niederer Temperatur in Blättern krystallisirt, und bei + 138 bis 140° C. siedet. Sie riecht eigenthümlich stechend, an Buttersäure und Essigsäure zugleich erinnernd, und schmeckt brennend. Die Propionsäure ist in Wasser leicht löslich, bei überschüssiger Säure scheidet sich aber auf dem Wasser ein Theil derselben in öligen Tropfen ab.

Die Propionsäure bildet mit Basen Salze, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch der Säure entwickeln; sie sind in Wasser löslich und grösstentheils krystallisirbar. Die der Alkalien fühlen sich fettig an.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den concentrirten Lösungen der propionsauren Alkalien einen weissen Niederschlag von propionsaurem Silberoxyd, welcher in kochendem Wasser unter Reduction von etwas Silber, sonach unter Schwärzung löslich ist, und beim Erkalten der Lösung in weissen, glänzenden, schweren Körnern (unter dem Mikroskop Drusen von Nadeln) krystallisirt.

Der propionsaure Baryt ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Rectanguläroctaëdern oder rechtwinkligen Prismen mit schiefen Endflächen.

Nachweis. Die Propionsäure kommt gewöhnlich mit anderen Säuren der Gruppe gemengt zur Beobachtung. Ihre Erkennung setzt daher die Trennung von diesen Säuren als Bedingung voraus. Zu solchem Behufe wird das Gemenge der flüchtigen Säuren von der Ameisensäure durch Kochen mit Quecksilberoxyd getrennt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und nach gelindem Concentriren eine Krystallisation von essigsaurem Natron erhalten. Die Mutterlauge wird nun mit Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure destillirt, und das Destillat für sich rectificirt. Was von 130 bis 140° C. übergeht, wird für sich aufgefangen, und ein Theil durch Kochen mit kohlensaurem Baryt an Baryt, ein zweiter Theil an Silberoxyd gebunden. Von den durch Umkrystallisiren gereinigten Salzen werden die Aequivalentgewichte genommen. Der propionsaure Baryt verlangt nach der Rechnung 48,41 Proc. Baryum, das propionsaure Silberoxyd 59,67 Proc. Silber.

§. 73.

4. Buttersäure.

Procentische Zusammensetzung. Kohlenstoff 54,55, Wasserstoff 9,09, Sauerstoff 36,36.

Formel: $C_8 H_8 O_4$.

Vorkommen. Frei im Schweisse, im Mageninhalte und Erbrochenen bei gewissen Verdauungsstörungen, in dem Secrete einer am After liegenden Drüse gewisser Laufkäfer (Carabusarten); gebunden im Safte

des Fleisches, der Milz und anderer Drüsen, im Harn, im Blute (?), in ranzig gewordenen Fetten.

Im concentrirten Zustande ölartige, farblose, stark nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit von beissendem Geschmack, von 0,97 specif. Gewicht und 157° Siedepunkt. Wird selbst bei — 20° C. noch nicht fest. Verbrennt mit blauer Flamme. In Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Verbindungen der Buttersäure mit Alkalien sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar; die Verbindungen der Buttersäure mit eigentlichen Metalloxyden verlieren beim Erwärmen einen Theil ihrer Säure, und besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur den Geruch der Buttersäure. Beim Erhitzen verwandeln sie sich wie die vorhergehenden entweder in kohlensaure Salze oder in Oxyd und Metall.

1. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in concentrirten Lösungen buttersaurer Alkalien einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag von buttersaurem Silberoxyd. Dasselbe bildet perlmutterglänzende Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen lässt es metallisches Silber zurück.

2. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in den Lösungen buttersaurer Alkalien einen aus glänzenden Schüppchen bestehenden Niederschlag, ähnlich dem essigsauren Quecksilberoxydul.

3. Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt in der Lösung buttersaurer Salze einen blaugrünen Niederschlag von buttersaurem Kupferoxyd. In kochendem Wasser gelöst, krystallisirt es beim Erkalten in achtseitigen, bläulich-grünen Prismen.

4. Wird Buttersäure mit Barytwasser gesättigt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich buttersaurer Baryt in langen, abgeplatteten, vollkommen durchsichtigen Prismen, oder auch wohl in körnigen, warzigen Gruppen aus. Funke's Atl. Taf. I, Fig. 3. Der buttersaure Baryt ist in Wasser leicht löslich; in kleinen Stückchen auf Wasser geworfen, bewegt er sich wie der Campher mit grosser Geschwindigkeit.

5. Erwärmt man ein buttersaures Salz mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Buttersäure, erkennbar durch ihren eigenthümlichen Geruch.

Die Buttersäure verbindet sich auch mit Kalk, Magnesia, Zinkoxyd und Bleioxyd. Der buttersaure Kalk krystallisirt in feinen Nadeln, riecht nach Buttersäure, löst sich leicht in kaltem Wasser, scheidet sich aber beim Kochen fast vollständig wieder aus.

Nachweis. Wäre Buttersäure da, wo überhaupt flüchtige Säuren dieser Gruppe gesucht werden können, allein vorhanden, so hätte ihre Nachweisung keine besonderen Schwierigkeiten; gewöhnlich aber kommt sie mit anderen Säuren dieser Gruppe gemengt vor, und ist behuf ihres sicheren Nachweises von diesen zu trennen. Nachdem sämmtliche

flüchtige Säuren durch Destillation mit etwas Schwefelsäure von den nichtflüchtigen Verbindungen getrennt sind, trennt man etwa vorhandene Ameisensäure durch Kochen mit Quecksilberoxyd, Essigsäure durch die zuerst erfolgende Krystallisation ihres Natronsalzes, und etwa noch vorhandene Propionsäure von der Buttersäure durch den Siedepunkt. Die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron herauskrystallisirte, wird nämlich durch Destillation mit Schwefelsäure zerlegt, und die in der Vorlage erhaltenen öligen Säuren werden dann für sich destillirt. Was von 120⁰ bis 140⁰ C. übergeht, ist im Wesentlichen Propionsäure; die Buttersäure hingegen beginnt erst nach 140⁰ C. überzugehen. Was über 140⁰ bis 164⁰ destillirt, wird besonders aufgefangen, mit Barytwasser gesättigt, verdunstet, und der ausgeschiedene buttersaure Baryt durch wiederholte Krystallisationen gereinigt.

Man studirt die Eigenschaften des Barytsalzes und nimmt das Aequivalentgewicht desselben. Der buttersaure Baryt verlangt 44,05 Baryum. Auch das Aequivalentgewicht des Silbersalzes kann man, wo das Material zureicht, zur grösseren Sicherheit nehmen. Das buttersaure Silberoxyd hinterlässt nach dem Verbrennen 55,38 Proc. metallisches Silber.

§. 74.

5. Baldriansäure. Valeriansäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 58,82, Wasserstoff 9,81, Sauerstoff 31,37.

Formel: $C_{10}H_{10}O_4$.

Vorkommen. Pathologisch im Harn bei Typhus, Variola und acuter Leberatrophie; in ranzigen flüssigen Fetten einiger Delphinusarten.

Die gereinigte Baldriansäure stellt eine dünne, farblose, ölige Flüssigkeit dar, von durchdringendem, käseartigen Geruche und scharfem, brennendem Geschmack. Auf Papier gebracht, macht sie Oelflecken, welche in der Wärme vollständig verschwinden. Sie ist entzündlich (in concentrirtestem Zustande), in Weingeist und Aether in allen Verhältnissen löslich, in Wasser jedoch schwerer löslich. Sie bedarf 30 Theile Wasser zur Auflösung. Sie siedet bei 175⁰ C. und erstarrt noch nicht bei — 15⁰ C. Ihr specif. Gewicht ist 0,96.

Die Verbindungen der Baldriansäure mit Alkalien sind auflöslich und nicht krystallisirbar, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden, dem Cholesterin oder der Borsäure ähnlichen Schüppchen, alle schmecken und riechen baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich ähnlich wie die Salze der vorhergehenden Säuren. Das Kalisalz giebt anfangs reine Baldriansäure aus, das Kalksalz giebt,

mit Kalkhydrat destillirt, Valeron, während kohlensaurer Kalk zurückbleibt.

Der baldriansaure Baryt krystallisirt entweder in durchsichtigen Prismen, welche bei 20° bis 25° C. verwittern, oder häufiger in cholesterinähnlichen Blättern; er ist leicht löslich in Wasser, aber schwer in Weingeist.

Das baldriansaure Silberoxyd erhält man, wenn mässig concentrirte Lösungen von baldriansaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd mit einander gemischt werden. Es krystallisirt in feinen, silberglänzenden Blättchen und ist sehr schwer löslich.

Erwärmt man ein baldriansaures Salz mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Baldriansäure mit dem ihr eigenthümlichen stechenden Geruche.

Nachweis. Was von den vorhergehenden Säuren über deren Nachweis im Allgemeinen gesagt wurde, gilt auch von der Baldriansäure. Ist selbe mit den anderen Säuren der Gruppe gemengt, so muss ihre Trennung bewerkstelligt werden. Von den Säuren mit niederem Siedepunkt ist sie durch den Siedepunkt leicht zu scheiden. Auch von der Buttersäure kann sie so ziemlich vollständig sowohl durch ihren Siedepunkt, als auch durch ihre viel geringere Löslichkeit in Wasser getrennt werden; immerhin sind aber die ersten Krystallisationen der Barytsalze bei Gegenwart von Buttersäure gewöhnlich etwas mit dieser Säure verunreinigt. Eine sehr gute Methode, um in einem Gemenge von Buttersäure und Baldriansäure kleine Mengen der einen oder anderen Säure zu entdecken, ist folgende: Man sättigt einen Theil des Säuregemenges mit Kali, fügt zu diesem neutralisirten Theile die übrige Säure und destillirt. War die Baldriansäure im Gemenge vorwiegend, und betrug sie mehr als erforderlich war, um alles Alkali zu neutralisiren, so findet sich im Rückstand reine Baldriansäure, betrug sie weniger, so besteht das Destillat aus reiner Buttersäure. Durch partielle wiederholte Sättigung und Destillation gelingt nach und nach eine vollständige Scheidung. — Ist die Baldriansäure auf die eine oder die andere Weise isolirt, so müssen stets noch Aequivalentgewichtsbestimmungen über ihre Reinheit entscheiden. Man nehme wo möglich das Aepuivalentgewicht des Baryt- und des Silbersalzes. Baldriansaurer Baryt verlangt 40,41 Proc. Baryum, und baldriansaures Silberoxyd hinterlässt nach dem Verbrennen 51,67 Proc. metallisches Silber.

§. 75.

6. Capronsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 62,07, Wasserstoff 10,34, Sauerstoff 27,59.
Formel: $C_{12} H_{12} O_4$.

Vorkommen. Wahrscheinlich im Schweisse und Blute gewisser Thiere, in den Fäces nach Fleischkost, in ranziger Butter.

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruche und 0,922 specif. Gewicht, bei — 9°C. noch flüssig, bei 202° C. siedend, von brennendem Geschmack, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die Capronsäure bildet mit Basen Salze, welche der Säure ähnlich schmecken und riechen, meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Das Barytsalz krystallisirt in langen, büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, ist wasserfrei und luftbeständig.

Nachweis. Kann sich bei dem Umstande, dass die Capronsäure, wo sie gefunden wird, meist mit den anderen Säuren der Gruppe gemengt vorkommt, nur auf ihre Trennung von diesen und auf die Analyse oder Aequivalentgewichtsbestimmung ihres Barytsalzes gründen. Wie sie von den anderen Säuren durch Krystallisation der Barytsalze getrennt wird, findet sich weiter unten angegeben. — Der capronsaure Baryt verlangt 37,33 Proc. Baryum.

§. 76.

7. Caprylsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 66,52, Wasserstoff 11,11, Sauerstoff 22,37.
Formel: $C_{16} H_{16} O_4$.

Vorkommen. In Bezug auf das Vorkommen der Caprylsäure gilt genau dasselbe, was bei der Capronsäure angegeben ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur weiche, halbflüssige Masse, unter + 12° in Nadeln krystallisirend, bei 236° C. siedend, von schweissähnlichem Geruche, welcher beim Erwärmen stärker hervortritt.

100 Thle. Wasser lösen nur 0,25 Thle. der Säure auf, dagegen ist sie in Weingeist und Äther leicht löslich.

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich, als die der vorhergehenden Säuren. Der caprylsaure Baryt krystallisirt aus der heissen Lösung beim Abdampfen in feinen, fettglänzenden Schup-

pen, und beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in mohnsamengrossen, weissen, luftbeständigen Körnern.

Darstellung und Nachweis fallen bei dieser Säure, sobald es sich vorzugsweise um letzteren handelt, zusammen, und gründen sich auf die Reindarstellung des Barytsalzes, diese aber wieder auf den verschiedenen Löslichkeitsgrad der Barytsalze der flüchtigen Säuren dieser Gruppe. — Eine Aequivalentgewichtsbestimmung des Barytsalzes und etwa des Silbersalzes ist zum sicheren Nachweise der Caprylsäure unumgängliches Erforderniss. Der caprylsaure Baryt verlangt 32,38 Baryum, und das caprylsaure Silberoxyd 43,03 metallisches Silber.

§. 77.

8. Caprinsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 69,00, Wasserstoff 11,49, Sauerstoff 19,51.

Formel: $C_{20} H_{20} O_4$.

Vorkommen. In Bezug auf das Vorkommen dieser Säure gilt ganz das bei der Capronsäure Gesagte.

Die Caprinsäure stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, weisse, krystallinische Masse dar, welche bei + 30°C. schmilzt. Sie besitzt wie die Caprylsäure einen schwachen Schweiss- oder Bocksgeruch, ist in Wasser sehr schwer (1000 Thle. Wasser lösen 1 Thl. Säure), in Weingeist leicht löslich. Aus ihren Lösungen kann sie nicht krystallisirt erhalten werden. Ihr Siedepunkt liegt bei 267° C.

Die caprinsauren Salze sind die schwerlöslichsten dieser Gruppe.

Der caprinsaure Baryt krystallisirt in feinen, fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, und beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in Schüppchen, welche dendritenartig zusammenhängen; er ist löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

Nachweis. Es gilt hier ganz das bei der Caprylsäure Gesagte. Reindarstellung und Aepuivalentgewichtsbestimmung des Barytsalzes sind unumgänglich nothwendig zur Beseitigung jedes Zweifels. Der caprinsaure Baryt verlangt 28,6 Proc. Baryum.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Wir haben in den vorhergehenden Zeilen absichtlich nur jene flüchtigen, fetten Säuren etwas näher besprochen, die durch ihr Auftreten im Thierorganismus und seinen chemischen Derivaten für die zoochemische Analyse näheres Interesse darbieten.

Die zoochemische Analyse im engeren Sinne dürfte überhaupt schwerlich je Gelegenheit bieten, die vorstehenden Säuren, wo sie gemengt vorkommen, mit Sicherheit von einander zu scheiden und nachzuweisen, da hierzu bei weitem grössere Mengen von Material (Pfunde) erfordert

werden, als bei zoochemischen Untersuchungen gewöhnlich zu Gebote stehen. In der Regel dürfte man genöthigt sein, sich damit zu begnügen, die Gegenwart von Säuren dieser Gruppe überhaupt zu constatiren, und vielleicht einige der leichter scheidbaren mit Sicherheit durch Aequivalentgewichtsbestimmungen nachzuweisen. Der Weg zu einer vollständigen Scheidung wäre aber folgender:

Das erste Destillat, in welchem alle flüchtigen Säuren vorhanden wären, sättige man mit Kali und destillire abermals mit Schwefelsäure. In der Vorlage wird sich eine ölige Schicht und eine wässerige Flüssigkeit befinden. Die ölige Schicht, welche sämmtliche schwerer lösliche Säuren von der Baldriansäure bis zu der Caprinsäure enthält, wird mit der Pipette abgenommen, mit Barytwasser gesättigt und der Verdunstung überlassen. Es krystallisiren die Barytsalze, und zwar in der Ordnung wie folgt: 1. Caprinsaurer Baryt: feine mikroskopische, fettglänzende Prismen, dem freien Auge wie feines Pulver erscheinend; 2. Caprylsaurer Baryt: ganz kleine, feine Körner und Drusen; 3. Capronsaurer Baryt: kleine, halbkugelige Drusen, aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend; 4. Baldriansaurer Baryt: grosse cholesterinähnliche Blätter. — Es versteht sich von selbst, dass die einzelnen Krystallisationen durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen, und Aequivalentgewichtsbestimmungen davon zu nehmen wären, um die einzelnen Glieder der Gruppe zu ermitteln, und über das Fehlen oder Vorhandensein derselben Sicherheit zu erhalten.

Die wässerige Lösung, welche die leichter löslichen Säuren von der Buttersäure bis zur Ameisensäure enthalten könnte, sättigt man mit kohlensaurem Natron, und dampft bis zur Syrupconsistenz ein. Es krystallisirt essigsaures Natron heraus, falls diese Säure zugegen; die abgegossene Mutterlauge wird neuerdings durch Destillation mit Schwefelsäure zerlegt, die aufschwimmende Oelschicht abgezogen und für sich destillirt. Was über 120° bis 140° C. übergeht, wird für sich aufgefangen, mit Ammoniak neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und bis zur völligen Lösung gekocht. War noch Ameisensäure vorhanden, so wird selbe hierbei unter Schwärzung zerstört. Man filtrirt und beim Erkalten schiesst propionsaures Silberoxyd an. Der Theil, welcher zwischen 141° bis 164° C. destillirt, muss, wenn sie vorhanden ist, die Buttersäure enthalten; er wird daher ebenfalls besonders aufgefangen, mit Baryt gesättigt und zur Krystallisation eingedampft. Es krystallisirt buttersaurer Baryt, der durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Die Ameisensäure kann an und für sich auch in einem Gemenge mit Leichtigkeit durch ihr Verhalten gegen Silber- und Quecksilbersalze erkannt werden. Einer von Liebig vorgeschlagenen Trennungsmethode der Butter- und Valeriansäure, auf wiederholter partieller Sättigung und Destillation des Säuregemenges beruhend, wurde bereits Erwähnung gethan.

§. 78.

9. Palmitinsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 75,00, Wasserstoff 12,50, Sauerstoff 12,50.
Formel: $C_{32}H_{32}O_4$.

Vorkommen. Als Glycerid in allen Thierfetten, der Butter, verseift als Natronsalz im Blute und seinen Transsudaten, als Kalksalz in den Fäces; frei im zersetzten Eiter, in zerfallenden Tuberkelmassen; als Palmitinsäure-Cetyläther im Wallrath.

Krystallisirt in schönen, weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln, schmilzt genau bei + 62° C., erstarrt beim Erkalten nicht in Nadeln, sondern in der Form zusammengehäufter, krystallinischer Schuppen. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden. Die Palmitinsäure ist unlöslich in Wasser, schwimmt darauf, löst sich dagegen leicht und vollständig in Aether und kochendem Alkohol; aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten wieder aus. Die Lösungen reagiren sauer und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus.

An der Luft erhitzt, fängt die Palmitinsäure Feuer und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme.

Ihre Salze gleichen denen der übrigen eigentlichen Fettsäuren; nur die palmitinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Wasser in freies Alkali und sich ausscheidendes saures Salz zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsauren Alkalien aus den Lösungen ausgeschieden. Die übrigen palmitinsauren Salze sind unlöslich.

Mikroskopische Krystallformen vergl. bei Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. VI, Fig. 5. Robin et Verdeil, Atl. Pl. XXXVIII, Fig. 1 u. 2.

Nachweis. Aus den mitgetheilten Eigenschaften der Palmitinsäure wird zur Genüge erhellen, dass ihre Erkennung, wo sie isolirt vorkommt, nur durch eine genaue vergleichende Prüfung ihrer Eigenschaften, namentlich ihres Schmelzpunktes und ihres Aequivalentgewichts erreicht werden kann; kommt sie aber, wie dies meist der Fall ist, mit Stearinsäure, Oelsäure und anderen Säuren gemengt vor, so muss mit ihrer Isolirung begonnen werden, die durch ein von Heintz angegebenes Verfahren (auf partieller, fractionirter Fällung der Magnesia- oder Barytsalze beruhend) zwar erreicht wird, aber nur wenn beträchtliche Mengen von Material zu Gebote stehen. Ist dies nicht der Fall, so kann die mikroskopische Analyse unter Umständen Aufschluss geben, vorausgesetzt, dass man sich von der Gegenwart eigentlicher Fettsäuren überhaupt bereits überzeugt hat. Die Form, in welcher die Palmitinsäurekrystallisationen unter dem Mikroskop erscheinen, ist wiedergegeben in:

Funke's Atlas: 2. Aufl. Taf. VI, Fig. 5.

Robin und Verdeil: Atlas, Taf. XXVIII, Fig. 1 u. 2.

Der palmitinsaure Baryt verlangt 21,17 Baryum; das palmitinsaure Silberoxyd 29,75 metallisches Silber.

§. 79.

10. Stearinsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 76,06, Wasserstoff 12,68, Sauerstoff 11,26.
Formel: $C_{36} H_{36} O_4$.

Vorkommen. Hier gilt alles von der Palmitinsäure Gesagte. In grösster Menge kommt sie als Glycerid im Hammeltalg vor.

Die Stearinsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzend weissen Schuppen oder Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als sehr langgezogene, rautenförmige Blätter zeigen, deren stumpfe Winkel eben so abgerundet sind, wie bei den mikroskopischen wetzsteinartigen Harnsäurekrystallen; nur sind diese Stearinsäurekrystalle viel länger und haben einen viel geringeren Querdurchmesser, als die ähnlichen Krystalle der Harnsäure. Oft finden sich viele solcher Krystalle unter spitzen Winkeln zu Drusen vereinigt.

Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. VI, Fig. 6. Robin et Verdeil, Atl. Pl. XXXIX, Fig. 1 u. 2.

Die Stearinsäure schmilzt bei 69,2° C., und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsartigen, krystallinischen Masse. In Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse kommt sie im Allgemeinen mit der Palmitinsäure überein; nur ist sie in wasserhaltigem Alkohol etwas schwerer löslich, und krystallisirt daher aus Gemengen zuerst.

Wird die Stearinsäure über ihren Schmelzpunkt an der Luft erhitzt, so wird sie in Palmitinsäure, Palmiton, Wasser und einen öligen Kohlenwasserstoff zerlegt. Mit Salpetersäure gekocht, liefert sie mehrere Glieder der flüchtigen Fettsäuren. Die stearinsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen wie die entsprechenden palmitinsauren Salze.

Nachweis. Gründet sich auf Schmelzpunkt und Aequivalentgewichtsbestimmung der isolirten Säure. Der stearinsaure Baryt verlangt 19,48 Proc. Baryum, das stearinsaure Silberoxyd hinterlässt nach dem Verbrennen 27,62 Proc. metallisches Silber.

Hyänasäure: $C_{50} H_{50} O_4$. Diese noch wenig studirte Säure wurde aus dem Inhalte der Analdrüsentaschen der Hyäne (Hyäna striata) gewonnen. Die Säure scheidet sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in Körnern aus, die sich bei der mikroskopischen Prüfung als feine Nadeln darstellen. Sie schmilzt bei + 77° C.

§. 80.

11. Oelsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 76,59, Wasserstoff 12,06, Sauerstoff 11,35.

Formel: $C_{36}H_{34}O_4$.

Wie obige Formel zeigt, gehört die Oelsäure nicht der homologen Reihe $C_nH_nO_4$, sondern einer wasserstoffärmeren $C_nH_{n-2}O_4$ an.

Vorkommen. Die Oelsäure findet sich vorzugsweise in den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten des Thier- und Pflanzenreichs, in geringerer Menge aber in fast allen Thierfetten, unter anderen in dem Fette des Blutes, der Galle, und anderer thierischer Flüssigkeiten. Sie ist in diesen Objecten theils als Glycerid, theils verseift, ausnahmsweise auch wohl frei enthalten.

Rein dargestellt und über + 14° C., ist die Oelsäure eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von öliger Consistenz, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wenn sie der Luft noch nicht ausgesetzt war. Hat hingegen die Luft darauf bereits eingewirkt, so ist sie gelb, ranzig riechend und schmeckend, und röthet Lackmuspapier. Bei + 4° C. bildet sie eine weisse, feste, krystallinische Masse, und aus Alkohol krystallisirt sie bei starkem Abkühlen in langen Nadeln. In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Oelsäure ist eine nichtflüchtige Säure; bei der trocknen Destillation derselben bilden sich verschiedene Kohlenwasserstoffe und Sebacylsäure.

Die Sebacylsäure: $C_{20}H_{18}O_8$, ist eine der Benzoësäure sehr ähnliche Säure, welche nur bei der Destillation der Oelsäure und zwar ausschliesslich aus dieser erhalten werden kann, so dass man aus der Bildung von Sebacylsäure bei der Destillation eines Fettes die Gegenwart der Oelsäure darin mit Sicherheit erschliessen kann. Sie stellt weisse, perlmutterglänzende, nadelförmige Krystalle dar, die unter dem Mikroskop gewöhnlich drusenförmig gruppirt, oder als grosse, von einem Centrum ausgehende und sich in verschiedenen Winkeln durchschneidende Blätter erscheinen, und am Ende spitz zulaufen, ohne einen messbaren Abstumpfungswinkel zu bilden. Funke Atl. Taf. I, Fig. 5. Sie schmilzt bei 127° und ist unzersetzt destillirbar. Sie ist löslich in heissem Wasser, ferner löslich unter allen Bedingungen und Verhältnissen in Alkohol und Aether. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure (6 bis 8 Tage) wird sie in Brenzweinsäure verwandelt.

Wird Oelsäure mit salpetriger Säure behandelt, so erstarrt die ganze Masse zu einer leicht krystallisirbaren, mit der Oelsäure isomeren, bei 45° schmelzenden Säure: Elaïdinsäure. Eine kleine Menge von

salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Menge von Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln.

Mit rauchender Salpetersäure erwärmt und destillirt liefert die Oelsäure sämmtliche flüchtige, ölartige Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure liefert die Oelsäure Korksäure und ähnlich constituirte Säuren.

Mit Kalihydrat erhitzt, spaltet sie sich in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoffgas.

Die Verbindungen der Oelsäure mit Basen sind weich, schmierig, nicht krystallisirbar, und eignen sich daher besonders zu Schmierseifen und weichen Pflastern. Das neutrale ölsaure Bleioxyd jedoch ist ein weisses Pulver, welches bei 80° C. schmilzt und sich durch seine Löslichkeit in kochendem Aether von den Bleisalzen aller festen Fettsäuren unterscheidet.

Nachweis. Beruht auf der Isolirung von den festen Fettsäuren, von denen sie sich genügend durch ihre Consistenz, durch die Löslichkeit ihres Bleisalzes in kochendem Aether, durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure und durch die Producte der trocknen Destillation unterscheidet. Keine der übrigen Fettsäuren giebt bei der trocknen Destillation Sebacylsäure, doch ist hierbei zu bemerken, dass durch den Einfluss der Luft veränderte Oelsäure häufig nur sehr wenig Sebacylsäure liefert.

§. 81.

Fette.

Jene Substanzen, welche man gewöhnlich Fette zu nennen pflegt, und die im Pflanzen- und Thierreiche ungemein verbreitet vorkommen, sind bekanntlich Glyceride der fetten Säuren und der Oelsäure, d. h. neutrale Aether des dreiatomigen Alkohols Glycerin: $C_6 H_8 O_6$ oder $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$. Bezeichnen wir mit R die Radicale der fetten Säuren, so ist die allgemeine Formel der Glyceride $\left.\begin{matrix} C_6 H_5''' \\ R'_3 \end{matrix}\right\} O_6$. Die im Thierreiche vorkommenden Fette sind aber Gemenge verschiedener Glyceride, nämlich der Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure u. s. w.

Vorkommen. Im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und mit Ausnahme des Harns in allen thierischen Flüssigkeiten.

Die meisten Thierfette sind bei gewöhnlicher Temperatur weich und schmierig, einige besitzen einen höheren Grad von Consistenz, andere dagegen sind wieder flüssig.

Die allen Fetten gemeinsamen Eigenschaften sind folgende: Farblos

oder gelblich, geschmack- und geruchlos (im ganz frischen Zustande), schwimmen auf Wasser, machen Papier und Leinen durchscheinend (Fettflecke), schmelzen unter dem Siedepunkte des Wassers, erstarren bei starkem Abkühlen, namentlich aus alkoholischen Lösungen, zu weissen, perlmutterglänzenden Schuppen oder Blättchen, sind unlöslich in Wasser, meist löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten wieder ausscheiden; in Aether und flüchtigen Oelen sind sie sämmtlich leicht löslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit und grössere Dichtigkeit verleihen, so bleiben darin enthaltene Fette in Gestalt mikroskopischer Tröpfchen suspendirt. Durch den Einfluss der Luft werden sie unter Entwickelung flüchtiger Säuren zersetzt (Ranzigwerden). Bei Sauerstoffzutritt erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen mit leuchtender Flamme.

Werden die Fette mit den Hydraten der Alkalien und Wasser anhaltend gekocht, so werden sie verseift, d. h. es bilden sich in Wasser lösliche Verbindungen der Säuren mit dem angewandten Alkali, und Glycerin wird abgeschieden. Mit schweren Metalloxyden in gleicher Weise behandelt, geben sie Pflaster.

Alle Fette sind ferner daran zu erkennen, dass sie bei starker Erhitzung einen sehr eigenthümlichen, höchst stechenden, die Schleimhäute der Nase und der Augen furchtbar reizenden Geruch ausstossen, welcher seinen Grund in der Bildung einer sehr flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung: des Acroleïns, hat.

Die in thierischen Fetten vorzugsweise vorkommenden Glyceride sind nachstehende:

Tristearin. Stearinsäure-Triglycerid.

Rein dargestellt eine weisse Masse. Aus der heissen, alkoholischen Lösung beim Erkalten in glänzenden Schuppen krystallisirend, unter dem Mikroskop viereckige Tafeln darstellend, die fast quadratischen gleichen, allein rhombisch, und zwar mit den Winkeln = 90° 5′ sind; seltener sind kurze rhombische Prismen. Zuweilen scheidet es sich in warzigen Massen aus der alkoholischen Lösung aus. Schmilzt bei + 63° C. Wird es einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so schmilzt es, nachdem es durch Abkühlen wieder erstarrt ist, nun schon bei + 53°, erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt. Funke, Atl. Taf. VI, Fig. 6.

Tripalmitin. Palmitinsäure-Triglycerid. Weiss, festweich, aus heissem Alkohol beim Erkalten als ein lockeres weisses Pulver, oder in Schuppen krystallisirend; unter dem Mikroskop sehr feine Nadeln, die meist so gruppirt sind, dass sie von einem Punkte als Kern ausgehen und feine, wirbelförmig gewundene, haarförmige Fäden darstellen. (Funke: Atl. Taf. XI, Fig. 5. Robin et Verdeil Pl. XLV, Fig. 5. I. K. L.) Sehr leicht schmelzbar.

Trioleïn. Oelsäure-Triglycerid. Farbloses Oel, bei — 5° C. in

Krystallnadeln erstarrend, wird an der Luft leicht ranzig und dunkelt nach. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Die Talgarten enthalten überwiegend Tristearin; die butterartigen Fette Tripalmitin; die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette (Oele) Trioleïn.

Ueber den Nachweis des Fettes im Allgemeinen.

Wo das Fett, wie dies an gewissen Körpertheilen und Organen der Fall ist, in grösserer Menge vorkommt, ist es durch seine äusseren allgemein bekannten Charaktere selbst für den Laien leicht erkennbar, und es bedarf zu seiner Ermittelung nicht der Beihülfe der Zoochemie. Anders gestaltet sich aber die Sache, sobald es sich um den Nachweis geringer Mengen fetter Materien in Thiersubstanzen und vorzugsweise in thierischen Flüssigkeiten handelt.

Hier kann nur das Mikroskop und die chemische Analyse Aufschluss geben. Ist in irgend einer Substanz freies, d. h. nicht verseiftes Fett vorhanden, so lässt sich dasselbe stets durch das Mikroskop erkennen. Unter dem Mikroskop erscheint es nämlich in Gestalt von Fetttropfen, Fettbläschen oder Fettkügelchen, und endlich als Fettzelle, d. h. in eigenthümliche Zellen eingeschlossenes Fett. Die Fetttropfen sind platt, besitzen ein sehr grosses Lichtbrechungsvermögen, dunkle und zugleich ziemlich unregelmässige Contouren; die Fettbläschen dagegen sind vollkommen sphärisch und nicht auseinanderfliessend; die Fettzellen sind rund oder rundlich, vollkommen glatt, zuweilen durch gegenseitigen Druck polyëdrisch, besitzen eine ebene, glänzende, stark lichtbrechende Oberfläche, bei durchfallendem Lichte scharfe, dunkle Contouren, und bei auffallendem Lichte silberglänzende Ränder und weissliche Mitte. Werden Fettzellen durch Druck von ihrem Inhalte zum Theil befreit, so wird ihre Oberfläche mehr oder weniger runzlig. Dadurch lassen sich auch Fetttropfen von Fettzellen unterscheiden.

Gute Abbildungen von Fetttropfen und Fettbläschen finden sich in Robin et Verdeil's Atl. Pl. XLV, Fig. 2 bis 5, und Funke's Atl. Taf. VII, Fig. 4 u. 5.

Das oleïnärmere, consistentere Fett erscheint zuweilen auch in knolligen, wurstförmigen, nur schwach durchscheinenden, immer aber das Licht stark brechenden Klumpen. Ist man hier im Zweifel, ob man wirklich Fett vor sich hat, so behandle man das Object mit Aether, welcher diese Massen auflöst, wenn sie aus Fett bestehen.

Auf chemischem Wege kann man das Fett dadurch nachweisen, dass man die fragliche Substanz zur Trockne bringt, wo möglich pulvert und mit Aether erschöpft, welcher nach und nach alles Fett auflöst. Den ätherischen Auszug verdunste man, und prüfe den Rückstand in Bezug auf die Producte der trocknen Destillation (Fettsäure, Acroleïn) auf Schmelzbarkeit etc. Einen Theil kann man wieder in Aether lösen, auf einem Objectgläschen einen Tropfen der Lösung verdunsten lassen, und unter dem Mikroskop

untersuchen. Der Rückstand wird entweder die charakteristischen Krystallformen des Palmitins und Stearins etc., oder häufiger einfache Fetttropfen erkennen lassen. Ist die Frage zu entscheiden, ob irgend eine Substanz Glyceride, d. h. eigentliche Fette oder freie Fettsäuren enthält, so verfahre man folgendermaassen:

Man extrahire die Substanz durch wiederholtes Schütteln mit Aether, filtrire in ein verschliessbares Gefäss, füge zum Filtrate etwas Natronlauge und schüttele tüchtig durch. Vorhandene freie Fettsäuren gehen bei dieser Behandlung in die Natronsalze über, die sich in dem vorhandenen Wasser lösen, während die Neutralfette in der überschwimmenden Aetherschicht gelöst bleiben. Letztere wird mit der Pipette abgehoben, der wässerige Rückstand abermals mit Aether geschüttelt, und dieses Verfahren so lange wiederholt, wie der Aether noch etwas aufnimmt. Die ätherischen Auszüge verdunstet, hinterlassen etwa vorhandene eigentliche Fette.

Die wässerige Lösung, welche die ursprünglich freien fetten Säuren an Natron gebunden enthält, wird zur Verjagung rückständigen Aethers auf dem Wasserbade erwärmt, auf ein geringes Volumen concentrirt und nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, wo dann die fetten Säuren herausfallen. Versetzt man die alkoholische Lösung der letzteren mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker, so bildet sich ein pflasterartiger Niederschlag der Bleisalze der fetten Säuren. Behandelt man diesen mit kochendem Aether, so geht ölsaures Bleioxyd in Lösung, während palmitinsaures und stearinsaures Bleioxyd ungelöst bleiben. Durch Salzsäure zersetzt und mit kochendem Alkohol behandelt, liefert dieser Rückstand freie Palmitin- und Stearinsäure.

Anhang zu den Fetten und fetten Säuren.

§. 82.

Cerebrin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 68,23, Wasserstoff 11,03, Stickstoff 4,68, Sauerstoff 16,06.

Formel: $C_{34}H_{33}NO_6$.

Vorkommen. Im Gehirne, wahrscheinlich aber auch in dem Rückenmarke, den Nerven, dem Eidotter.

Weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver, unter dem Mikroskop sphärische Molecüle darstellend. Geruch- und geschmacklos, schon beim Er-

hitzten auf 80° C.; unter Bräunung sich zersetzend, stärker an der Luft erhitzt, mit rother russender Flamme brennend. Das Cerebrin ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, löslich in kochendem Alkohol und Aether. Seine Lösungen reagiren neutral.

Wird Cerebrin mit kochendem Wasser behandelt, so quillt es wie Stärke auf und giebt eine Emulsion.

Verdünnte Säuren und Alkalien verändern es nicht; wird es längere Zeit mit Säuren gekocht, so liefert es eine Zuckerart.

Nachweis. Der Nachweis des Cerebrins gründet sich auf seine Reindarstellung, auf das Studium seiner Eigenschaften und die Analyse.

W. Müller stellte es aus dem Gehirne dar, indem er selbes mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerrieb, zum Kochen erhitzte und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelte. Aus dem kochend heiss filtrirten, alkoholischen Auszuge schied sich ein Gemenge von Cholesterin und Cerebrin nebst anderen nicht näher studirten Stoffen aus, welches behuf Entfernung des Cholesterins wiederholt mit kaltem Aether behandelt wurde. Der ungelöste Rückstand wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

§. 83.

Lecithin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 64,86, Wasserstoff 10,81, Stickstoff 1,80, Phosphor 3,98, Sauerstoff 18,55.

Formel: $C_{42}H_{84}NPO_9$.

Vorkommen. Im Gehirne und der Nervensubstanz, in den Blutkörperchen, der Galle, im Eidotter.

Wachsähnliche, undeutlich krystallinische Masse, leicht schmelzbar, quillt in Wasser wie Stärke auf, ohne sich darin zu lösen, und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen an der Luft schmilzt es, fängt Feuer und hinterlässt phosphorsäurehaltige Kohle.

1) Versetzt man die weingeistige Lösung des Lecithins mit einer weingeistigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen gelblichen, flockigen Niederschlag von Lecithin-Platinchlorid ($C_{42}H_{83}NPO_8$, Cl . $PtCl_2$), der beim Schütteln zusammenklebt, in Wasser und Weingeist unlöslich ist, sich aber in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löst. Aus diesen Lösungen wird er durch Weingeist wieder in gelben Flocken gefällt.

2) Fügt man zu einer äther-weingeistigen Lösung des Lecithins eine weingeistige Lösung von Cadmiumchlorid, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag von Lecithin-Cadmiumchlorid, der in Weingeist und Aether wenig, in salzsäurehaltigem Weingeist leicht löslich ist.

3) Leitet man in die ätherische Lösung des Lecithin-Platinchlorids Schwefelwasserstoffgas ein, so fällt Schwefelplatin heraus, und die filtrirte Lösung verdunstet, hinterlässt salzsaures Lecithin als wachsartige Masse.

4) Versetzt man eine äther-weingeistige Lösung von Lecithin mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht ein, organische Substanz enthaltender, krystallinischer Niederschlag.

5) Giesst man eine weingeistige Lösung von salzsaurem Lecithin in kochendes Barytwasser, so zerfällt es in Glycerinphosphorsäure, Neurin (s. w. u.) und fette Säuren: Palmitinsäure und Oelsäure.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Lecithin bei der Behandlung mit Säuren. Das Lecithin ist überhaupt sehr leicht zersetzbar und zersetzt sich von selbst in der Kälte langsam, in der Wärme rasch; auch durch anhaltendes Kochen mit Weingeist wird es zersetzt.

Nachweis. Gründet sich auf die Reindarstellung, die Darstellung der Platindoppelverbindung, die Aequivalentgewichtsbestimmung der letzteren und auf die Ermittelung der Zersetzungsproducte durch Barytwasser.

Das Platindoppelsalz verlangt 10,2 Proc. Platin.

Aus dem Eidotter stellte Strecker das Lecithin in nachstehender Weise dar:

Man behandelt Eidotter mit einem Gemische von Alkohol und Aether, so lange noch Erhebliches in Lösung geht, filtrirt, verdunstet durch gelindes Erwärmen den Aether grösstentheils, setzt so lange Alkohol zu, als noch eine Trübung durch Abscheidung von fetten Oelen erfolgt, und fügt nun zu der klaren gelblichen Lösung eine weingeistige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Platinchlorid, so lange noch ein Niederschlag von Lecithin-Platinchlorid erfolgt, welchen man hierauf von anhängenden Fetten durch wiederholtes Auflösen in Aether und Fällen mit Alkohol reinigt. Sodann wird die ätherische Lösung des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelplatin abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet, das rückständige salzsaure Lecithin in Aetherweingeist aufgelöst und mit Silberoxyd geschüttelt; man filtrirt, entfernt aufgelöstes Silber durch abermaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdunstet das Filtrat.

Nach seinen Zersetzungsproducten und seinem Verhalten muss das Lecithin als das Neurinsalz einer Glycerinphosphorsäure aufgefasst werden, in welcher 2 At. H durch die Radicale von fetten Säuren (Palmitinsäure, Oelsäure, Stearinsäure, vielleicht auch noch andere) ersetzt sind.

Protagon. Durch Behandlung des mit Wasser zu Brei zerrührten Gehirns mit Aether bei 0°, Entfernung des Aethers, Lösen des Rückstandes in Alkohol von 85 Proc. bei + 45° C. im Wasserbade, Erkälten der Lösung auf 0° und Auswaschen des flockigen Niederschlages mit Aether wurde von O. Liebreich ein stickstoff- und phosphorhaltiger Körper dargestellt, den er Protagon nannte, der aber nach neueren Unter-

suchungen von **Diakonow** und **Strecker** ein Gemenge von Cerebrin und Lecithin zu sein scheint.

§. 84.

Glycerinphosphorsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 20,93, Wasserstoff 5,23, Phosphor 18,02, Sauerstoff 55,82.

Formel: $C_3H_9PO_6$.

Vorkommen. Wurde im Gehirne, Nervenmarke, Eidotter, in der Galle aufgefunden, war aber wahrscheinlich nur in Folge von Zersetzung des primitiv vorhandenen Lecithins, durch die Art der Behandlung aus diesem abgespalten.

Die freie Glycerin-Phosphorsäure ist eine zähe, syrupartige Masse von sehr saurem Geschmack, welche schon in gelinder Wärme in Glycerin und Phosphorsäure zerfällt. An der Luft erhitzt, verbrennt sie und hinterlässt eine von Phosphorsäure sehr saure Kohle.

Die Glycerinphosphorsäure löst sich leicht in Wasser und liefert in Wasser meist leicht, in Weingeist schwer lösliche Salze.

1) Sättigt man die wässerige Lösung der Glycerinphosphorsäure mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, concentrirt das Filtrat und versetzt dasselbe mit dem doppelten Volumen Alkohol, so fällt glycerinphosphorsaurer Baryt heraus.

2) Löst man glycerinphosphorsauren Baryt in Wasser, fällt den Baryt genau durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aus, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, sättigt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt abermals und concentrirt das Filtrat kochend, so fällt glycerinphosphorsaurer Kalk in perlmutterglänzenden Blättchen heraus.

3) Versetzt man die Auflösung von glycerinphosphorsaurem Baryt mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen flockigen Niederschlag von glycerinphosphorsaurem Bleioxyd.

Nachweis. Gründet sich hauptsächlich auf die Darstellung des Baryt- und Kalksalzes. Besonders charakteristisch für den glycerinphosphorsauren Kalk ist es, dass er aus der kalt gesättigten Lösung beim Kochen sich ausscheidet. Das Barytsalz hinterlässt beim Glühen 73,02 Proc. pyrophosphorsauren Baryt, das Kalksalz 60,55 Proc. pyrophosphorsauren Kalk.

§. 85.

Cholesterin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 83,87, Wasserstoff 11,82, Sauerstoff 4,31.
Formel: $C_{26} H_{44} O$.

Vorkommen. Im Gehirne, Rückenmarke und der Nervensubstanz, sodann in Galle, Blutserum und Blutzellen, Eidotter, Milz, Hautsalbe, Darminhalt, Excrementen, im Meconium. Pathologisches Vorkommen: Gallensteine, hydropische Transsudate, Cysten und Echinococcusbälge, Eiter, obsolete Tuberkeln, degenerirte Ovarien und Krebsgeschwülste, Auswurf Tuberkuloser, Harn bei Icterus und Diabetes, krystallinische Cataraktе, Atherom der Gefässhäute.

Das Cholesterin krystallisirt aus einer langsam erkaltenden alkoholischen Lösung in weissen, perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen. Unter dem Mikroskop erscheint es in dünnen, vollkommen durchsichtigen, rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel an einzelnen Exemplaren gewöhnlich schadhaft und unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Die Winkel der Krystalle sind constant = 79° 30′ und 100° 30′.

Vgl. Funke's Atl. Taf. VI, Fig. 1 u. 2. Robin et Verdeil, Pl. XXXIV, Fig. 3 u. 4. Pl. XXXV, Fig. 1, 2 u. 3.

Das Cholesterin ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., kann, vorsichtig auf 360° C. erhitzt, unzersetzt sublimirt werden, wird beim Reiben elektrisch, und liefert bei der trocknen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten wieder krystallisirt, löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Steinöl. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich gewöhnlich in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Auch Seifenlösung, fette Oele, sowie Auflösungen gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Die Lösungen des Cholesterins reagiren neutral und lenken den polarisirten Lichtstrahl, ihrem Gehalte an Cholesterin proportional, nach links ab.

1) Behandelt man die Krystalle des Cholesterins mit einer Mischung von 5 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser und erwärmt gelinde, so nehmen die Krystalle unter dem Mikroskop an den Rändern eine sehr lebhaft carminrothe Färbung an. Nach 1 bis 2 Stunden geht das Carminroth in Violett über. Nimmt man ein Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser, so zeigen die rhombischen Tafeln violette Ränder, wenn man sie unter dem Deckgläschen gelinde erhitzt. Verdünnt man die Säure noch mehr, so erscheinen die Ränder, indem sie in Tröpfchen zerfliessen, lila (Moleschott). Funke's Atl. Taf. VI, Fig. 2.

2) Concentrirte Schwefelsäure und etwas Jod, oder Chlorzink und Jod färben das Cholesterin blaugrün bis violett. Funke, Atl. Taf. VI, Fig. 3.

3) Wird Cholesterin mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme abgedampft und der gelbe Rückstand noch warm mit einem Tropfen Ammoniak befeuchtet, so entsteht eine tiefrothe Färbung (H. Schiff).

4) Uebergiesst man Cholesterin mit concentrirter Schwefelsäure, zerreibt und fügt Chloroform hinzu, so erhält man eine blutroth bis violett gefärbte Lösung, die durch Violett, Blau, Grün an der Luft wieder farblos wird.

Durch concentrirte Schwefelsäure (auch Phosphorsäure) wird das Cholesterin beim Kochen in verschiedene Kohlenwasserstoffe (Cholesteriline und Cholesterone) zersetzt.

Mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, liefert es Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure und Cholesterinsäure.

Darstellung. Am leichtesten gewinnt man Cholesterin auf folgende Weise:

Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und verschiedene anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, dann zerrieben, und das vollkommen trockene Pulver mit Alkohol gekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Die ausgeschiedenen Krystalle wirft man auf ein Filter, und krystallisirt sie aus kochendem Alkohol um.

Nachweis. Gründet sich auf die Darstellung und die mikrochemische Untersuchung. Findet man bei der mikroskopischen Untersuchung irgend einer Substanz die oben näher beschriebenen dünnen, vollkommen durchsichtigen, nicht selten vielfach übereinander liegenden rhombischen Tafeln mit den angegebenen Winkelverhältnissen, welche weiter charakterisirt sind durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, durch ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether und durch die unter 1), 2) und 4) angegebenen Reactionen, — so ist der Nachweis des Cholesterins geliefert, wobei nur zu bemerken ist, dass man bei der Untersuchung des Inhalts von Hydatiden wegen der so grossen Durchsichtigkeit der Cholesterinkrystalle zuweilen seitliche oder centrale Blendung am Mikroskop anzubringen genöthigt ist, um die Contouren dieser dünnen Tafeln nicht zu übersehen. Kommt das Cholesterin nicht gleich von vornherein krystallisirt zur Beobachtung, so findet es sich nicht selten im ätherischen Fettauszuge der fraglichen Substanz, und kann durch Verdunsten dieses Auszuges in Krystallen erhalten und erkannt werden; die Trennung desselben von den eigentlichen Fetten ist aber immer schwierig, und gründet sich auf die Verseifbarkeit der letzteren gegenüber der Nichtverseifbarkeit des Cholesterins. Bei der Zersetzung der Seife durch Säuren wird es aber mit der Fettsäure mit niedergerissen, und man thut daher am besten, die fragliche Fettsäure an Bleioxyd zu binden, und die

Bleiseife mit kochendem Alkohol zu behandeln. Das mit aufgelöste Bleisalz scheidet sich meist eher ab, als das Cholesterin.

Ambrain, aus der Ambra, wahrscheinlich ein den Gallensteinen analoges pathologisches Product aus dem Darmcanal von *Physeter makrocephalus* (Pottwal), — Castorin aus dem Bibergeil oder Castoreum und Excretin aus den menschlichen Excrementen Erwachsener dargestellt, sind dem Cholesterin jedenfalls sehr ähnliche, aber noch sehr unvollkommen studirte krystallisirbare Stoffe. Das Excretin ist übrigens schwefelhaltig.

B. Sonstige im Thierorganismus vorkommende stickstofffreie Säuren.

§. 86.

Benzoësäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 68,85, Wasserstoff 4,92, Sauerstoff 26,23.

Formel: $C_{14}H_6O_4$.

Vorkommen: Im gefaulten Harn der Pflanzenfresser, im Harn derselben nach starker Anstrengung bei schlechter Fütterung, im Smegma präputii, im Schweiss, in den Nebennieren.

Im sublimirten Zustande erscheint die Benzoësäure in farblosen, glänzenden, feinen, biegsamen Nadeln; auf nassem Wege dargestellt krystallisirt sie in Schuppen. Beim Erkalten wässeriger Lösungen erhält man immer Krystalle, die sich unter dem Mikroskop als dendritisch aneinandergereihte, auch wohl übereinander liegende Tafeln von genau 90° ausweisen; selten findet man einen Winkel abgestumpft, dann aber gerade so, dass beide Winkel = 135°.

Funke: Atl. 2. Aufl. Taf. II, Fig. 6.

Bis auf 240° C. erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne Zersetzung in weissen Dämpfen, die ein eigenthümliches Kratzen im Schlunde und Hustenreiz veranlassen und sich an kältere Körper in Gestalt von feinen langen Nadeln anlegen. Die Benzoësäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, von heissem Wasser und Alkohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen, ebenso von Aether. Sie ist geruchlos, schmeckt scharf, erwärmend, und röthet in ihren Lösungen blaue Pflanzenpapiere. Angezündet brennt sie wie ein Fett mit leuchtender, russender Flamme.

Dampft man wässerige Lösungen freier Benzoësäure ab, so verflüchtigt sich ein grosser Theil derselben mit den Wasserdämpfen.

Innerlich gebraucht, verwandelt sie sich im Organismus in Hippursäure und findet sich als solche im Harn wieder. Die Nitrobenzoësäure verwandelt sich unter gleichen Verhältnissen in Nitrohippursäure.

Die Benzoësäure bildet mit den meisten Oxyden in Wasser lösliche

Salze, nur mit denjenigen, welche schwache Basen sind, vereinigt sie sich zu unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindungen. Die benzoësauren Alkalien sind in Alkohol löslich.

1) Eisenchlorid bewirkt in der Auflösung benzoësaurer Alkalien einen bräunlich-gelben Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd, welcher von Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenoxydhydrat abscheidet, und sich benzoësaures Ammoniak aufgelöst findet. Stärkere Säuren scheiden aus dem benzoësauren Eisenoxyd Benzoësäure aus.

2) Mineralsäuren scheiden aus den Lösungen benzoësaurer Salze Benzoësäure in Gestalt krystallinischer, glänzender, weisser Schüppchen aus.

3) Essigsaures Bleioxyd schlägt freie Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak nicht, oder wenigstens nicht sogleich, benzoësaure Salze mit fixer alkalischer Basis aber flockig weiss nieder.

4) Bringt man zu einer Mischung von Weingeist, Ammoniak und Chlorbaryumlösung freie, oder an ein Alkali gebundene Benzoësäure, so entsteht kein Niederschlag.

5) Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, verwandelt sich die Benzoësäure in Nitrobenzoësäure.

6) Mit Alkalien (kaustischem Kali oder Natron) erhitzt, zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure ($C_{14}H_6O_4 = C_{12}H_6 + C_2O_4$).

7) Wird Benzoësäure in einer Porzellanschale mit etwas Salpetersäure kochend eingedampft, und der Rückstand stärker erhitzt, so entwickelt sich der Geruch nach Bittermandelöl oder Nitrobenzol (Hoppe-Seyler).

Nachweis. Rein dargestellt besitzt die Benzoësäure so viel Eigenthümliches, dass sie daran ohne besondere Schwierigkeit erkannt werden kann. Verwechslung wäre höchstens möglich mit Bernstein- und Hippursäure. Von der Bernsteinsäure unterscheidet sie sich aber einmal durch die Färbung des Niederschlages mit Eisenchlorid, welcher bei der Bernsteinsäure bräunlich-blassroth, bei der Benzoësäure dagegen weit heller und mehr gelb ist; ferner dadurch, dass die Bernsteinsäure in kaltem Wasser leicht, die Benzoësäure dagegen sehr schwer löslich ist. Weiter sind die bernsteinsauren Alkalien in Weingeist unlöslich, die benzoësauren dagegen löslich, durch welches Verhalten sie auch mit Leichtigkeit von einander getrennt werden können. Endlich entscheidet das Verhalten der beiden Säuren zu Chlorbaryum und Alkohol. Von der Hippursäure unterscheidet sich die Benzoësäure durch ihr Verhalten in der Hitze (s. Hippursäure) dadurch, dass Hippursäure in Aether weit schwerer löslich ist, durch ihre Krystallform, und endlich durch ihre Zusammensetzung, indem die Benzoësäure stickstofffrei, die Hippursäure stickstoffhaltig ist.

Sind kleinere Mengen von Benzoësäure in thierischen Flüssigkeiten nachzuweisen, so verfahre man wie folgt: Die fragliche Flüssigkeit wird, nachdem sie im Falle saurer Reaction mit kohlensaurem Natron neutralisirt oder übersättigt ist, im Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract mit etwas Salzsäure versetzt. Scheiden sich danach keine deutlichen Krystalle von Benzoë-

säure aus, so extrahire man die Masse mit Aether und überlasse die ätherische Lösung der Selbstverdunstung; aus dem ätherischen, meist ölig-flüssigen Extracte wird durch Zusatz von Wasser die Benzoësäure, wenn sie zugegen war, krystallinisch ausgeschieden. Ist zu viel Fett beigemengt, so behandelt man die ausgeschiedene Masse mit wässerigem Weingeist, der das Fett ungelöst lässt, die Benzoësäure aber auflöst; nach Verdunsten des Weingeistes erhält man die Benzoësäurekrystalle ziemlich rein. Unter dem Mikroskop erscheinen sie dann in rechtwinkligen Tafeln, welche meist nach zwei einander gegenüber stehenden Winkeln aneinander gereiht sind (Lehmann).

§. 87.

Milchsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 40,00, Wasserstoff 6,67, Sauerstoff 53,33.

Formel: $C_6 H_6 O_6$.

a. Gewöhnliche Milchsäure. Gährungsmilchsäure.

Vorkommen: Die gewöhnliche Milchsäure wurde theils frei, theils an Basen gebunden nachgewiesen: im Magensafte, im Dünn- und Dickdarminhalte, im Chylus des Milchbrustganges von Pferden nach amylumreicher Fütterung, in der Thymusdrüse des Kalbes, im Gehirn, wahrscheinlich auch in anderen Drüsen, wie Milz, Leber, Thyreoidea, Pankreas, in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, in der sauren Milch, im Harn bei Diabetes und Rhachitis.

Im concentrirtesten Zustande stellt die reine Gährungsmilchsäure eine farb- und geruchlose, zuweilen gelblich gefärbte syrupähnliche Flüssigkeit dar, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist und einen stark und reinen sauren Geschmack besitzt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,215. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Auch in sehr verdünntem Zustande zeigt sie deutlich saure Reaction. Die Milchsäure ist nichtflüchtig, und treibt flüchtige Säuren, auch einige Mineralsäuren aus ihren Salzen aus; wird sie längere Zeit einer Temperatur von 130° bis 140° C. ausgesetzt, so verliert sie ihr Wasser, und es bleibt Milchsäureanhydrid zurück. Bei starkem Erhitzen wird sie zersetzt unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Aldehyd und anderen Verbindungen.

Wird Milchsäure mit dem 5- bis 6fachen Gewichte Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entweicht reines Kohlenoxydgas in beträchtlicher Menge und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein brauner, huminähnlicher Körper aus.

Mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, verwandelt sich die Milchsäure in Oxalsäure, mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure dagegen oxydirt, liefert sie Ameisensäure und Essigsäure.

Durch gewisse Fermente wird sie in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff verwandelt sie sich in Propionsäure.

Mit Basen bildet die Milchsäure meistens neutrale Salze, die ohne Ausnahme in Wasser löslich sind, sehr viele auch in Weingeist, nicht aber in Aether. Die milchsauren Alkalien, ferner milchsaurer Baryt, Thonerde, Eisenoxyd und Zinnoxyd sind nicht krystallisirbar, die übrigen milchsauren Salze krystallisiren leicht und sind luftbeständig. Die milchsauren Alkalien und alkalischen Erden gehen beim Glühen in kohlensaure Salze über, die Salze der eigentlichen Metalle hinterlassen theils Oxyd, theils Metall.

Von den milchsauren Salzen sind für die Erkennung der Milchsäure folgende von besonderer Wichtigkeit:

1) Milchsaurer Kalk: $C_6H_5CaO_6 + 5\,HO$ (= 29,22 Proc. Wasser), wird erhalten durch Kochen der Milchsäure mit kohlensaurem Kalk, und schiesst aus der wässerigen concentrirten Lösung in Gestalt von harten, weissen Körnern an. Unter dem Mikroskop bildet der milchsaure Kalk Büschel feiner Nadeln, von denen je zwei so aneinander gelagert sind, dass sie mit ihren kurzen Stielen ineinander übergehenden Besen oder Pinseln gleichen (Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. I. Fig. 4. Robin et Verdeil, Atl. Pl. IX, Fig. 3). Der milchsaure Kalk ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. 1 Gewichtstheil Salz bedarf $9\frac{1}{2}$ Gewichtstheile kaltes Wasser zur Lösung.

2) Milchsaures Zinkoxyd: $C_6H_5ZnO_6 + 3\,HO$ (= 18,18 Proc. Wasser), erhält man durch Kochen von reinem oder kohlensaurem Zinkoxyd mit Milchsäure. Beim Erkalten scheidet es sich, wenn die Lösung concentrirt war, in krystallinischen Krusten, aus verdünnter Lösung in feinen spiessigen Krystallen aus.

Unter dem Mikroskop erhält man durch rasches Erkalten einer heissen Lösung von milchsaurem Zinkoxyd denen des Gypses sehr ähnliche, zierliche, kugelige Nadelgruppen; bei starker Vergrösserung überzeugt man sich leicht, dass die Grundform der einzelnen Krystallindividuen Verticalprismen mit gerader Endfläche, oder gerade aufgesetztem, stumpfem Horizontalprisma sind. Bei allmäliger Bildung beobachtet man Folgendes: Die kleinsten, am Rande des Tropfens gebildeten Krystalle haben die Gestalt einer beiderseits abgestumpften Keule, sie convergiren gegen das Centrum des Tropfens hin, und zwar so, dass das verjüngte Ende das centrale wird, das peripherische dagegen nach dem Rande des Tropfens sieht. Das centrale, dünnere Ende wird von einem stumpfen Winkel mit anfangs sphärischen Schenkeln, das peripherische, dickere von einem vollständigen Kreissegment begränzt. Allmählich wird der Krystall dicker, aus dem peripherischen Kreissegment wird ein Win-

kel mit sphärischen Schenkeln, das dickere Ende der Keule dehnt sich nach hinten zu wachsend aus, wird schmäler, und die Schenkel des centralen, dann die des peripherischen stumpfen Endwinkels werden immer gerader; endlich erscheinen beide Extremitäten des Krystalls verjüngt, die Mitte bauchig, die stumpfen Winkel oben und unten werden geradschenklig, und die Krystallbildung ist vollendet. Besonders charakteristisch für die mikroskopische Krystallform des milchsauren Zinkoxyds ist ihr bauchiger, tonnen- oder auch wohl keulenförmiger Habitus. Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. I, Fig. 5.

Das milchsaure Zinkoxyd ist löslich in kochendem Wasser, aber unlöslich in Alkohol. 1 Thl. Salz bedarf 6 Thle. kochendes und 58 Thle. kaltes Wasser zur Lösung.

3) Milchsaures Kupferoxyd: $C_6H_5CuO_6 + 2HO$ (= 12,97 Proc. Wasser) wird erhalten durch Kochen von kohlensaurem Kupferoxyd mit Milchsäure, oder durch Behandlung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit milchsaurem Baryt. Grosse, blaue oder grüne, tafelförmig prismatische Krystalle, welche dem zwei- und eingliedrigen System angehören (Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. I, Fig. 6). Dieses Salz verliert sein Krystallwasser schon über Schwefelsäure, zersetzt sich aber im Uebrigen erst bei 200° C., ist löslich in kaltem und heissem Wasser, aber ziemlich schwierig löslich in Alkohol.

4) Milchsaures Silberoxyd: $C_6H_5AgO_6 + 2HO$, wird gebildet, wenn man Milchsäure mit kohlensaurem Silberoxyd kocht. Das Salz krystallisirt in seidenglänzenden, warzenförmig gruppirten Nädelchen, welche sich am Lichte bald schwärzen. Das milchsaure Silberoxyd ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem sehr leicht löslich; die alkoholische, sowie auch die wässerige Lösung, längere Zeit gekocht, nimmt eine blaue Farbe an, und es scheiden sich nach und nach braune Flocken aus. Auch wenn die erkaltete alkoholische Lösung mit Aether versetzt wird, tritt diese Erscheinung, und zwar noch deutlicher ein. Bei 100° wird das Salz zersetzt.

b. Paramilchsäure. Fleischmilchsäure.

Vorkommen. Paramilchsäure ist mit Sicherheit nachgewiesen im Muskelsafte und in jenem der contractilen Faserzellen, ferner in der Galle, und im Harn von Menschen und Thieren nach Phosphorvergiftung.

Die Paramilchsäure gleicht in ihren allgemeinen Charakteren der Gährungsmilchsäure vollkommen, von letzterer Säure unterscheidet sie sich zunächst in folgenden Punkten:

1) Mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, liefert sie Malonsäure.

2) Ihre Salze unterscheiden sich von den gährungsmilchsauren Salzen durch Krystallwassergehalt, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse.

Paramilchsaurer Kalk: $C_6H_5CaO_6 + 4HO$, enthält nur 2 Aeq. Krystallwasser = 24,83 Proc. und ist schwieriger löslich in Wasser, als der gährungmilchsaure Kalk. 1 Thl. verlangt 12,4 Thle. kaltes Wasser zur Lösung.

Paramilchsaures Zinkoxyd: $C_6H_5ZnO_6 + 2HO$, enthält nur 4 Aeq. Krystallwasser = 12,90 Proc. und ist in Wasser und Alkohol weit löslicher, als das gährungsmilchsaure Zinkoxyd. 1 Thl. bedarf 6 Thle. Wasser und 2,2 Thle. Alkohol zur Lösung.

Paramilchsaures Kupferoxyd: $C_6H_5CuO_6 + 3HO$, enthält 1 Aeq. Krystallwasser mehr (= 18,28 Proc.) als das gährungsmilchsaure Kupferoxyd und krystallisirt immer nur in kleinen, hellblauen, harten Krystallwärzchen, zersetzt sich schon bei 140° unter Abscheidung von Kupferoxydul und ist in Wasser und Alkohol leichter löslich, als das gährungsmilchsaure Kupferoxyd.

Nachweis. Bei der grossen Verbreitung der Milchsäuren und ihrer Bedeutung im Thierreiche wäre eine sichere und mit Schnelligkeit positive Resultate gebende Reaction, wie wir solche zur Erkennung anderer Verbindungen besitzen, von hohem Werth; leider fehlt aber bisher eine solche gänzlich, und wir sind, wo es sich um die sichere Erkennung der Milchsäuren handelt, nicht allein genöthigt, sie rein darzustellen, sondern auch ihre Salze zu studiren, da die rein dargestellte Säure als solche lange nicht charakteristische Eigenschaften genug besitzt, um eine Verwechslung mit anderen Säuren unmöglich zu machen. Die Darstellung der wichtigsten milchsauren Salze, ihre mikroskopische Untersuchung, oder ihre Elementaranalyse, oder aber, wo das Material zu einer vollständigen Analyse nicht hinreicht, wenigstens Aequivalentgewichtsbestimmungen und Bestimmung des Krystallwassergehalts — geben allein volle Berechtigung, sich über die Abwesenheit oder Gegenwart der Milchsäure und über die Frage: ob gewöhnliche oder Paramilchsäure? mit Bestimmtheit auszusprechen. Wo das Material, wie dies gewöhnlich der Fall sein dürfte, nicht hinreicht, mehrere Salze darzustellen, und wo geringe Mengen von Milchsäure aufzusuchen sind, wählt man wegen der leichten Krystallisirbarkeit und der charakteristischen, genau studirten Krystallform zur Darstellung — wenn sie auch nur eine mikroskopische sein sollte — das milchsaure Zinkoxyd.

Ist im Harn Milchsäure zu suchen, so wird derselbe im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure behandelt; oxalsaurer Kalk, oxalsaures Kali, oxalsaures Natron, oxalsaurer Harnstoff bleiben ungelöst, in der Lösung finden sich Salzsäure, Phosphorsäure und Milchsäure. Diese Lösung wird nun mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, die alkoholische Lösung des milchsauren Bleisalzes vom rückständigen Chlorblei, phosphorsauren und überschüssigen Bleioxyd abfiltrirt, und in das Filtrat so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Blei als Schwefelblei gefällt ist. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit: freie Milchsäure, wird mit Zinkoxyd gekocht, filtrirt und

krystallisiren gelassen. Die Zinkverbindung wird, so weit das Material reicht, in angedeuteter Weise näher studirt, namentlich aber der mikroskopischen Analyse unterworfen. An dem erwähnten tonnen- oder keulenförmigen Habitus der Krystalle, namentlich der jüngst entstandenen (der in der Bildung begriffenen) wird sie leicht erkannt.

Aus dem Fleische wird die Milchsäure zweckmässig gewonnen, indem man dasselbe fein zerhackt (in Wurstmasse verwandelt) mit kaltem Wasser erschöpft, den wässerigen Auszug zur Coagulation der Albuminate rasch aufkocht, filtrirt, das Filtrat mit Barytwasser ausfällt, den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas entfernt, abermals filtrirt, zum Syrup verdunstet, und letztern mit Aether und etwas Schwefelsäure tüchtig durchschüttelt. Man hebt die Aetherschicht ab und wiederholt das Schütteln mit Aether so lange, wie derselbe noch etwas aufnimmt. Die Aetherauszüge werden im Wasserbade verdunstet, wobei die Milchsäure als syrupöse Flüssigkeit zurückbleibt. Zur Darstellung des Kalksalzes löst man letztere in Wasser, kocht mit Kalkmilch, filtrirt und lässt das Filtrat an einem mässig warmen Orte stehen. Der sich allmählich ausscheidende milchsaure Kalk wird durch Behandlung mit Knochenkohle und Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten.

Sollen kleine Mengen Milchsäure in Blut, Drüsensäften etc. nachgewiesen werden, so wird das auf obige Weise nach der Fällung mit Barytwasser erhaltene Filtrat eingedampft, der Rückstand zur Entfernung flüchtiger Fettsäuren mit Schwefelsäure destillirt, und der Destillationsrückstand mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols versetzt, einige Tage stehen gelassen. Sich dabei ausscheidende schwefelsaure Alkalien werden entfernt, und die alkoholische Flüssigkeit unter Zusatz von Kalkmilch abgedampft. Man behandelt mit heissem Wasser, filtrirt vom überschüssigen Kalk und schwefelsauren Kalk noch warm ab, leitet in das Filtrat einen Strom von Kohlensäure, filtrirt den ausgeschiedenen kohlensauren Kalk ab, verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit starkem Alkohol, giesst die alkoholische Lösung von sich bildenden harzigen Massen ab, und lässt sie zur Abscheidung des milchsauren Kalks stehen. Scheiden sich auch nach Tagen keine Krystalle aus, so versetzt man die Flüssigkeit in einem verschliessbaren Gefässe mit kleinen Mengen Aether und zwar wiederholt. Waren auch nur die kleinsten Mengen Milchsäure vorhanden, so scheiden sich nun Krystalle von milchsaurem Kalk aus, der durch seinen mikroskopischen Krystallhabitus und seine Eigenschaften leicht zu erkennen ist. Diese von Scherer angegebene Methode ist ebenso sicher, wie empfindlich.

Steht eine genügende Menge von Material zu Gebote, so stellt man neben dem Kalksalz noch das Zinksalz und das Kupfersalz dar, und zur weitern Erkennung der Milchsäure könnte man mit einem Theile des Materials auch das Silbersalz darstellen, dieses in Wasser lösen und längere Zeit kochen; bei Gegenwart von Milchsäure würde die Lösung eine blaue

Farbe annehmen, ebenso, wenn man eine erkaltete alkoholische Lösung des Silbersalzes mit Aether versetzte.

Wäre die Frage zu entscheiden, ob man es mit gewöhnlicher, oder mit Paramilchsäure zu thun habe, so müssen die Kalk- und Zinksalze dargestellt, und ihr Krystallwassergehalt, sowie ihre Löslichkeitsverhältnisse bestimmt werden.

§. 88.

Bernsteinsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 40,68, Wasserstoff 5,08, Sauerstoff 54,24.
Formel: $C_8 H_6 O_8$.

Vorkommen. Im Harn des Menschen, des Hundes und des Kaninchens, im Speichel und Schweiss nach Einverleibung von Benzoësäure, in den parenchymatösen Säften der Milz, der Thyreoidea und des Thymus, in dem Inhalte von Echinococcusbälgen der Leber, in der Hydroceleflüssigkeit.

Die reine Bernsteinsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in blendendweissen, glänzenden rhombischen Prismen und rhomboedrischen Tafeln, welche dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören; zuweilen sind die scharfen Grundkanten des Prismas abgestumpft, wodurch dann die platten Prismen sich als irreguläre sechsseitige Tafeln zeigen (Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. II, Fig. 5). Bisweilen bildet sie auch nur lose zusammengewachsene, unausgebildete Krystalle.

Die Bernsteinsäure ist geruchlos, löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwierig in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol, weniger leicht in Aether. Sie besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack.

Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie, wird sie nun rasch weiter erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt, und zwar, wenn sie rein war, ohne Rückstand. Ihre Dämpfe erregen Kratzen im Schlunde.

Die Bernsteinsäure ist eine der beständigsten organischen Säuren, und widersteht selbst der Einwirkung des Chlors und der Salpetersäure.

Wird sie jedoch mit einem Ueberschusse von Kalihydrat erhitzt, so bildet sich Oxalsäure unter Entwickelung brennbarer Gase.

Die bernsteinsauren Salze werden, mit Ausnahme des bernsteinsauren Ammoniaks, beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis gehen dabei in kohlensaure Verbindungen über. Von den bernsteinsauren Salzen sind die meisten in Wasser löslich, nur mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, geht die Bernsteinsäure schwer- oder unlösliche Verbindungen ein.

1) Eisenchlorid bewirkt in einer Auflösung der Bernsteinsäure einen bräunlich blassrothen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd.

Soll die Fällung vollständig sein, so muss die freie Säure mit Ammoniak neutralisirt werden. Das bernsteinsaure Eisenoxyd löst sich leicht in Säuren, von Ammoniak wird es zersetzt, indem sich Eisenoxydhydrat abscheidet, während die Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammoniak gelöst wird.

2) Bleizucker erzeugt mit Bernsteinsäure einen weissen, in überschüssiger Bernsteinsäure, in Bleizuckerlösung und in Essigsäure löslichen Niederschlag von bernsteinsaurem Bleioxyd.

Auch Quecksilber- und Silbersalze schlagen die Bernsteinsäure nieder.

3) Versetzt man eine Mischung von Weingeist, Ammoniak und Chlorbaryumlösung mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt.

Die bernsteinsauren Alkalien sind in Weingeist unlöslich.

Nachweis. Der Nachweis der Bernsteinsäure gründet sich auf ihre Darstellung, ihre Krystallform, ihr Verhalten in der Hitze und gegen Eisenchlorid. Eine Verwechslung der Bernsteinsäure wäre möglich mit Benzoësäure und Hippursäure. Von ersterer unterscheidet sie sich durch die Färbung des Niederschlages durch Eisenchlorid, durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, die Unlöslichkeit der Alkaliverbindungen in Weingeist, durch die Form der bei der Sublimation erhaltenen Krystalle, dadurch, dass Weingeist, Ammoniak und Chlorbaryumlösung einen Niederschlag erzeugt, und endlich dadurch, dass die Bernsteinsäure erst bei 180°, die Benzoësäure dagegen schon bei 120° C. schmilzt. Von der Hippursäure unterscheidet sich die Bernsteinsäure durch die Unlöslichkeit der bernsteinsauren Alkalien in Alkohol, das Verhalten in der Hitze und den Mangel an Stickstoff.

Aus der Echinococcusflüssigkeit erhielt Heintz Bernsteinsäure, indem er die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz eindampfte, den Rückstand mit Salzsäure versetzte und mit Aether schüttelte. Die ätherische Lösung abgehoben und verdunstet, liess die Säure in Krystallen zurück.

Zum Nachweis der Bernsteinsäure in Drüsensäften u. dgl. werden die durch Aufkochen von Albuminaten, durch Barytwasser von schwefelsauren und phosphorsauren Salzen, ferner, nach Abscheidung des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure, durch Destillation mit etwas Schwefelsäure von flüchtigen Fettsäuren befreiten Extracte so lange mit kleinen Parthieen Aethers wiederholt geschüttelt, wie der Aether noch etwas aufnimmt. Bei gelinder Wärme verdunstet, scheiden die ätherischen Auszüge unreine Bernsteinsäure in glänzenden Krystallen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden.

Um die Bernsteinsäure aus dem Harn zu gewinnen, wird derselbe mit Barytwasser lo lange versetzt, wie noch ein Niederschlag entsteht, letzterer abfiltrirt, das Filtrat zur Beseitigung des Barytüberschusses mit Schwefelsäure ausgefällt, abermals filtrirt, die dann noch stark alkalische Flüssigkeit (beim Hundeharn) mit Salzsäure neutralisirt, unter Zusatz

von etwas Natron bis zur beginnenden Harnstoffkrystallisation im Wasserbade abgedampft, von etwa dabei ausgeschiedenen harnsauren Salzen abfiltrirt, und das Filtrat bis zum ursprünglichen Harnvolumen mit absolutem Alkohol vermischt. Hierbei fällt neben anderen Stoffen (Chloriden, harnsauren Salzen, Pigment, Kreatin u. dgl.) bernsteinsaures Natron heraus. Man filtrirt den Niederschlag ab, presst ihn gut aus, löst in Wasser und dampft zur Krystallisation ein, wobei etwa früher herausfallendes harnsaures Natron vorher durch Filtration entfernt werden muss. Lässt man einen Tropfen der Lösung auf dem Objectträger des Mikroskopes krystallisiren, so scheidet sich das bernsteinsaure Natron in lanzettförmigen Blättchen aus, meist sehr langgestreckt, in der Mitte etwas verdickt, zuweilen zu Büschen oder zu strahlig kugeligen Massen vereinigt. Die Krystalle erscheinen häufig der Länge nach gefurcht, oder gespalten. Zur Gewinnung der Säure aus dem Natronsalz behandelt man das letztere mit Schwefelsäure und absolutem Alkohol, welche die freigewordene Säure aufnimmt. Nach dem Verdunsten der Lösung scheidet sich die Säure in den für sie charakteristischen Formen aus (Meissner und Koch).

§. 89.

Oxalsäure. Kleesäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 26,66, Wasserstoff 2,22, Sauerstoff 71,12.

Formel: $C_4H_2O_8$.

Vorkommen. Im Thierkörper stets nur als oxalsaurer Kalk, und zwar: im Harn, vorzugsweise reichlich nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, nach dem Genusse des Sauerampfers, moussirender Weine, nach dem innerlichen Gebrauche doppeltkohlensaurer Alkalien, ferner in Harnsedimenten, Blasen- und Nierensteinen (Maulbeersteinen), in den Excrementen nach dem Genusse oxalsäurehaltiger Nahrungsmittel, in Darmconcrementen, in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, in der Schilddrüse, dem Schleim der Galle, auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus, im Blute durch Alkohol narkotisirter Thiere (?).

Die Oxalsäure bildet farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen mit einer oder zwei Flächen zugeschärft, oder mit abgestumpften Mittelseiten, ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer und verwittert an der Luft. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt in spiessigen Krystallen, bei 170° aber zersetzt sie sich. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich.

Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem

die Säure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt. Die mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis verwandeln sich dabei ohne Abscheidung von Kohle (wenn sie rein sind) in kohlensaure Salze, die mit metallischer Basis lassen Metall oder Oxyd zurück. Die oxalsauren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, in Weingeist sind alle oxalsauren Salze unlöslich.

1) Chlorbaryum bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Salze einen weissen, in Salpetersäure und Salzsäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt.

2) Salpetersaures Silberoxyd bringt in neutralen Lösungen oxalsaurer Salze einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd hervor.

3) Kalkwasser und alle löslichen Kalksalze, auch Gypssolution, erzeugen in den Lösungen der freien und gebundenen Oxalsäure weisse, feinpulverige Niederschläge von oxalsaurem Kalk, der in Salzsäure und Salpetersäure leicht, in Essigsäure aber nicht löslich ist. Dagegen ist er in saurem phosphorsaurem Natron in erheblicher Menge löslich. Aus dieser Lösung wird er durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Natronlauge nach einiger Zeit in sehr schönen, regelmässigen Krystallen ausgeschieden. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, ebenso in Alkalien. Aus der salzsauren Lösung wird er durch Ammoniak wieder niedergeschlagen. Zusatz von Ammoniak begünstigt die Fällung der Oxalsäure durch Kalksalze.

4) Wird eine Goldauflösung mit Oxalsäure gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, und es schlägt sich feinvertheiltes Gold als schwarzes Pulver nieder.

5) Wird Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz in trockenem Zustande mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd ($C_4H_2O_8 = C_2O_2 + C_2O_4 + 2\,HO$), welche Gase unter Aufbrausen entweichen. Wird der Versuch in nicht zu kleinem Maassstabe angestellt, so lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden.

6) Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwas fein gepulvertem Braunstein (der frei von kohlensauren Verbindungen sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein paar Tropfen Schwefelsäure zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure ($2\,MnO_2 + C_4H_2O_8 = 2\,C_2O_4 + 2\,MnO + 2\,HO$).

7) Kocht man oxalsauren Kalk oder andere unlösliche oxalsaure Salze mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron und filtrirt, so hat man im Filtrat die Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis als kohlensaures Salz oder Oxyd.

Da, wie bereits erwähnt, die Oxalsäure im Thierreich fertig gebildet als oxalsaurer Kalk vorkommt, so erhält dieses Salz für die zoochemische Analyse besondere Bedeutung.

Oxalsaurer Kalk. Künstlich dargestellter oxalsaurer Kalk, wie er

durch Vermischen eines löslichen oxalsauren Salzes mit Kalksalzen erhalten wird, erscheint unter dem Mikroskop in vollkommen amorphen, knolligen Massen; als Bestandtheil von Harnsedimenten jedoch, und wo er überhaupt in thierischen Substanzen vorzukommen pflegt, zeigt er so charakteristische Krystallbildungen, dass er mit Leichtigkeit durch seine Krystallform allein schon zu erkennen ist.

Er erscheint nämlich in Form kleiner, zierlicher, glänzender, vollkommen durchsichtiger, das Licht stark brechender, scharfkantiger Quadratoctaëder, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen (Funke's Atl. 2. Aufl. Taf. II, Fig. 1 und Taf. XVII, Fig. 2; Robin und Verdeil Atl. Pl. VI. Fig. 2 und 3); der Neigungswinkel dieses Octaëders in den Polflächen beträgt 119° 34'; seltener tritt er in Gestalt spitzerer Octaëder von 46° auf. Diese Krystalle sind unlöslich in kaltem und warmem Wasser, in erwärmtem Urin, in Essigsäure und Ammoniak; löslich dagegen in stärkeren Mineralsäuren. Zum Glühen erhitzt verwandeln sie sich ohne Schwärzung in kohlensauren Kalk.

Nachweis. Der oxalsaure Kalk wird meist durch das Mikroskop aufgefunden, da er noch am häufigsten in Harnsedimenten und zwar neben anderen Bestandtheilen vorkommt. Seine Form ist aber hier so bezeichnend, und auch das Verhalten der unter dem Mikroskop gesehenen Krystalle gegen Lösungsmittel so leicht zu controliren, dass es einer genaueren Untersuchung der Krystalle kaum bedarf.

Soll der im Harn durch saures phosphorsaures Natron in Lösung erhaltene oxalsaure Kalk nachgewiesen werden, so verdampft man den Harn im Wasserbade zur Trockne, zieht den Rückstand mit verdünntem Weingeist aus, und schüttelt den weingeistigen Auszug mit Aether. Bald bildet sich dann in der Flüssigkeit ein Absatz, welcher aus schönen Kalkoxalatkrystallen besteht (Lehmann).

Aus sehr saurem Harn gelingt es zuweilen, die Ausscheidung des oxalsauren Kalks zu bewirken, wenn man die saure Reaction durch einige Tropfen Ammoniak abstumpft, und den Harn in einem spitz zulaufenden (Champagner-) Glase einige Zeit stehen lässt. Die in der Spitze sich absetzenden Krystalle prüft man dann nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mikroskopisch.

Eine Verwechslung mit Kochsalzkrystallen, die bei einzelnen Formen möglich wäre, wird durch die Löslichkeit des Kochsalzes und die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks in Wasser leicht beseitigt. Zuweilen vorkommende Krystalle von oxalsaurem Kalk haben eine, wenn auch nur sehr geringe Aehnlichkeit mit Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (siehe diese). Die Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia lösen sich aber in Essigsäure mit Leichtigkeit, während oxalsaurer Kalk darin unlöslich ist. Wie man den oxalsauren Kalk in den sogenannten Maulbeersteinen nachweist, ist weiter unten (Analyse der Concretionen) angegeben.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die vier abgehandel-

ten Säuren können mit einander nicht wohl verwechselt werden. Die Benzoësäure ist durch ihre Krystallform, durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und durch ihre Sublimirbarkeit genügend ausgezeichnet; wie sie von der Hippur- und Bernsteinsäure unterschieden und getrennt werden kann, ist am betreffenden Orte angegeben. Die Milchsäure kann nur durch ihre Salze erkannt werden; wegen seiner leichten Krystallisirbarkeit und eigenthümlichen Krystallform eignet sich das Zinksalz zur Diagnose der Milchsäure am besten. Die Oxalsäure ist durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, zu Goldlösung, und zu löslichen Kalksalzen zu erkennen. Bei der zoochemischen Analyse aber kommt sie nur als oxalsaurer Kalk zur Beobachtung, dessen Krystallform charakteristischer als die irgend einer anderen krystallisirten Verbindung ist.

Anhang.

§. 90.

Im Kuhharn, ausserdem aber auch im Pferdeharn und spurenweise im menschlichen Harn fand Städeler Phenol (Phenylsäure, Carbolsäure) und einige verwandte Stoffe von mehr oder weniger ausgesprochen saurem Charakter, welche als Damalursäure, Taurylsäure und Damolsäure bezeichnet wurden. Obgleich es durch neuere Untersuchungen zweifelhaft geworden ist, ob diese Stoffe im Harn wirklich präexistiren, und ungeachtet es vielmehr für das Phenol sehr wahrscheinlich gemacht ist, dass dasselbe erst durch Zersetzung eines noch unbekannten Harnbestandtheils bei der Behandlung desselben mit Mineralsäuren entsteht, so können diese Stoffe gleichwohl hier nicht schlechthin übergangen werden.

§. 91.

Phenol. Carbolsäure. Phenylsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 76,93, Wasserstoff 6,40, Sauerstoff 16,67.
Formel: $C_{12}H_6O_2$.

Farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringend unangenehmem Geruch, bei 185° C. siedend, in niederer Temperatur unter Umständen zur Krystallmasse erstarrend. Schwerer wie Wasser, darin wenig löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Schmeckt brennend, wirkt ätzend und antiseptisch.

1) Eisenchlorid bewirkt in den Auflösungen des Phenols eine intensiv dunkelviolette Färbung, die aber bald in ein schmutziges Braun übergeht.

2) Tränkt man einen Fichtenspahn mit einer wässerigen Lösung von Phenol, taucht ihn dann in nicht zu concentrirte Salzsäure und setzt ihn sofort dem directen Sonnenlichte aus, so nimmt er alsbald eine tiefblaue Färbung an.

3) Salpetersaures Silberoxyd wird durch Phenol unter Bildung eines Silberspiegels reducirt, auch Quecksilberoxyd wird dadurch reducirt.

4) Trägt man in gelinde erwärmtes Phenol Kalium ein, so löst es sich unter Wasserstoffentwickelung, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Phenolkalium.

5) Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Phenol nach längerem Kochen in Trinitrophenol (Pikrinsäure).

Städeler erhielt das Phenol aus dem Kuhharn, indem er selben mit Kalkhydrat vermischte, aufkochte, filtrirte, auf $^1/_8$ eindampfte, durch Salzsäure die Hippursäure ausschied, die Mutterlauge der Destillation unterwarf, und das Destillat wiederholt rectificirte. Das Rectificat wurde mit Kalihydrat destillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure zum Theil gesättigt, abermals destillirt, das Destillat mit Kochsalz rectificirt, mit kohlensaurem Natron gesättigt, die sich abscheidende Oelschicht mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, und durch abermalige Destillation des Rückstandes mit Kali gereinigt, der Rückstand in der Retorte mit Kalibicarbonat zersetzt, und so endlich durch fractionirte Destillation ein ziemlich reines Phenol gewonnen.

§. 92.

Taurylsäure. Damalursäure. Damolsäure.

Taurylsäure (Cresol?), $C_{14}H_8O_2$. Dem Phenol sehr ähnliches öliges Liquidum von unangenehmem Geruch, von höherem Siedepunkt als Phenol, mit concentrirter Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrend, kohlensaures Natron nicht zersetzend. Ihre übrigen Eigenschaften stimmen mit jenen des Phenols überein. Wurde von Städeler aus dem durch kohlensaures Natron nicht zersetzbaren Antheile des sauren Harndestillats aus Kuhharn gewonnen.

Damalursäure, $C_{14}H_{12}O_4$. Oelige Flüssigkeit von einem der Valeriansäure ähnlichem Geruche, schwerer als Wasser, darin, wenngleich ziemlich schwierig, zu einem stark sauren Liquidum löslich, verbindet sich mit Basen zu wohl charakterisirten Salzen. Das Barytsalz krystallisirt in häufig büschelförmig vereinigten Prismen, die in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit sich lösen. Erhitzt, schmilzt das Salz nicht

und hinterlässt geglüht kohlensauren Baryt in der Form des ursprünglichen Salzes, und zwar 50,44 Proc. kohlensauren Baryt = 31,39 Baryum. Das Silbersalz bildet ein leichtes, am Lichte sich nicht veränderndes Pulver, es liefert beim Glühen 45,94 metallisches Silber. Die Auflösung der Säure giebt auch mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen, unter dem Mikroskop feine, kugelförmig vereinigte Prismen darstellenden Niederschlag.

Damolsäure. Diese noch sehr wenig gekannte Säure ist ebenfalls ein öliges Liquidum, schwerer wie Wasser, wenig löslich darin und liefert ein krystallisirbares Barytsalz, welches beim Glühen 35,4 Proc. kohlensauren Baryt = 24,62 Baryum hinterlässt. Die beiden letzteren Säuren fand Städeler in dem Kuhharn und gewann sie aus dem mit kohlensaurem Natron neutralisirten sauren Harndestillate, nachdem die durch kohlensaures Natron nicht gebundenen Stoffe (Phenol und Taurylsäure) durch Ausschütteln mit Aether getrennt waren. Die wässerige Lösung der Natronsalze, aus den das kohlensaure Natron zersetzenden Säuren gebildet, wurde abgedampft und mit Schwefelsäure destillirt. Das saure Destillat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, liefert neben anderen Barytsalzen damalsauren und damalursauren Baryt, von denen ersterer früher auskrystallisirt als letzterer.

II. Stickstoffhaltige Säuren.

§. 93.

Harnsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 35,72, Wasserstoff 2,38, Stickstoff 33,33, Sauerstoff 28,57.

Formel: $C_{10}H_4N_4O_6$.

Vorkommen. Im Harn des Menschen und der Carnivoren, auch in jenem der Herbivoren, jedoch in geringerer Menge, im Harn noch saugender Kälber, im Harn der Vögel und den Excrementen der Schlangen, Schildkröten, Leguanen, der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, sowie einiger Helixarten; im Blute, dem Safte mehrerer Drüsen, im Muskelsafte (des Herzfleisches), im Gehirn; in Harnsteinen, Harnsedimenten, Gichtknoten, und in Concretionen einiger Gelenkhöhlen. Auch in den Muskeln eines Alligator sclerops wurde sie aufgefunden.

Rein dargestellt: weisses, leichtes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet, bald die Form rhombischer Tafeln, bald jene sechsseitiger Platten, bald endlich jene rechtwinkliger, vierseitiger Prismen zeigt (siehe weiter unten). Sie ist geschmack-

und geruchlos, in Wasser in höchst geringer Menge (1 Thl. bedarf 11,000 bis 15,000 kaltes und 1800 bis 1900 Theile kochendes Wasser zur Lösung), in Salzsäure kaum mehr löslich, in Aether und Alkohol vollkommen unlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Harnsäure ohne Zersetzung und ziemlich leicht aufgelöst, durch Wasser aus dieser Lösung aber wieder niedergeschlagen. In kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien ist sie ebenfalls ziemlich leicht löslich. Sowohl feuchte Harnsäure, als auch eine heisse Lösung der Harnsäure röthen das Lackmuspapier.

Der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt die Harnsäure in Harnstoff und Cyanursäure, welche sublimiren, in Blausäure, etwas kohlensaures Ammoniak, ölige Producte und eine stickstoffhaltige Kohle.

Wird die Harnsäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, das Gemenge fast bis zum Sieden erhitzt, und nach und nach so lange Bleisuperoxyd hinzugefügt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, so entstehen Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure. Die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen, die Oxalsäure bindet sich an Bleioxyd, Harnstoff und Allantoin sind aufgelöst und können durch Krystallisation getrennt werden.

Wird Harnsäure, in Wasser suspendirt, mit Ozon behandelt, so liefert dieselbe Allantoin, Harnstoff und Kohlensäure, bei Gegenwart von Alkali dagegen werden neben Harnstoff gleichzeitig Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak gebildet.

Mit Natriumamalgam (H *in statu nascendi*) verwandelt sie sich in Xanthin und Sarkin.

Indigolösung wird durch alkalische Harnsäurelösungen entfärbt.

Durch Jod, bei Gegenwart von Wasser, wird die Harnsäure oxydirt, woher wahrscheinlich die Thatsache rührt, dass Harn Jodstärke entbläut.

Zur raschen Erkennung der Harnsäure sind nachstehende Reactionen vorzugsweise geeignet.

1) In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich die Harnsäure unter Zersetzung mit gelber Farbe auf, es entweichen Stickstoff und Kohlensäure, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei von Alloxan und Harnstoff. Wird die salpetersaure Lösung bis nahe zur Trockne eingedampft, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, wenn man ihn mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, wunderschön purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse (Murexid, pupursaures Ammoniak) mit etwas Aetzkali, so wird sie schön purpurblau gefärbt. Behandelt man den Rückstand, statt mit Ammoniak, sogleich mit Natron- oder Kalilauge, so erhält man eine prachtvoll purpurviolette Lösung; beim Erwärmen verschwindet diese Färbung jedoch. Diese Reactionen treten noch ein, wenn man es nur mit ganz geringen Spuren von Harnsäure zu thun hat.

2) Wird etwas Harnsäure in einer möglichst geringen Menge kohlensauren Alkalis gelöst, und mit dieser Lösung ein weisses Filtrirpapier be-

netzt, auf welchem man vorher einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sich hat ausbreiten lassen, so entsteht durch Reduction des Silberoxyds auf dem Papiere sofort ein dunkelbrauner Fleck (sehr empfindliche Reaction).

3) Versetzt man eine Lösung von Harnsäure in Kali- oder Natronlauge, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul; erwärmt man, so scheidet sich rothes Kupferoxydul aus.

Verbindungen der Harnsäure. Die Harnsäure besitzt grosse Neigung, saure Salze zu bilden. Die harnsauren Salze sind im Allgemeinen nicht leicht löslich; die in heissem Wasser löslichen Salze der Alkalien (das leichtlöslichste ist das Lithionsalz), und der alkalischen Erden fallen sämmtlich beim Erkalten der Lösungen wieder heraus. Setzt man zur Auflösung eines harnsauren Salzes Salzsäure, Salpetersäure, oder selbst nur Essigsäure, so fällt die Harnsäure krystallinisch heraus. Die Ausscheidung erfolgt bei concentrirten Lösungen sogleich, bei sehr verdünnten oft erst nach 24 bis 48 Stunden. Je langsamer die Ausscheidung erfolgt, desto grösser sind die sich ausscheidenden Krystalle. Beim Glühen verwandeln sich die harnsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden in kohlensaure Salze. In Harnsteinen und Harnsedimenten ist nicht selten ein Gemenge mehrerer harnsaurer Salze, oder ein Gemenge von harnsauren Salzen mit freier Harnsäure vorhanden. Die wichtigeren der in Sedimenten und Concretionen vorkommenden harnsauren Salze sind folgende:

1) Saures harnsaures Natron kommt in Harnsedimenten gewöhnlich mit Harnsäure und harnsaurem Ammoniak gemengt vor, ausserdem in Gichtknoten und Gichtconcrementen. Unter dem Mikroskope erscheint es in Form von Kugeln, die mit stachelartig aufsitzenden, kleinen, feinen Prismen besetzt sind (Funke: Atl. Taf. VII, Fig. 5 und Taf. XVII, Fig. 3; Robin et Verdeil: Atl. Pl. XVII. Fig. 3 a, d, b, e), oder als amorphes Pulver (Funke: Atl. Taf. XVII, Fig. 3 u. 4, Robin et Verdeil: Pl. XVII, Fig. 2 u. Pl. XI, Fig. 3). Die Kugelhaufen verwandeln sich nach einiger Zeit, namentlich in verdünnteren Lösungen, in kurze hexagonale Prismen, oder dicke Tafeln, deren zwei gegenüberliegende Winkel $= 74^0\ 50'$, die vier dazwischenliegenden $= 142^0\ 35'$ sind. Es ist in Wasser schwer löslich; auf Zusatz von Salzsäure wird es unter Abscheidung von Harnsäure zersetzt. Mit Kali entwickelt es kein Ammoniak, und beim Erhitzen und Verkohlen hinterlässt es einen weissen, anschmelzenden Rückstand, der, mit Wasser befeuchtet, rothes Lackmuspapier bläut und mit Säuren aufbraust (kohlensaures Natron); auf dem Platindraht giebt der Rückstand vor dem Löthrohr Natronreaction.

2) Saures harnsaures Ammoniak ist, wenn gleich in geringer Menge, ein Bestandtheil harnsaurer Sedimente, namentlich der so gewöhnlichen Fiebersedimente; gewöhnlich ist es mit anderen harnsauren Salzen, oder freier Harnsäure gemengt. Unter dem Mikroskope erscheinen diese

Sedimente gewöhnlich als ein dunkles, körniges, vollkommen amorphes Pulver, oder als mit Stacheln besetzte Kugeln (Funke: Atl. Taf. XVIII, Fig. 3, 4 u. 5). Unter dem Mikroskope mit Salzsäure befeuchtet, lösen sie sich allmählich auf, und nach einiger Zeit, oft schon nach wenigen Minuten, erscheinen kleine rhombische Kryställchen von Harnsäure. In heissem Wasser lösen sich diese Sedimente auf, fallen aber beim Erkalten wieder heraus. Mit Salpetersäure und Ammoniak geben sie wie alle harnsauren Salze die charakteristische Murexidreaction der Harnsäure; mit Kali entwickeln sie Ammoniak; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie mit Hinterlassung einer natron- und kalkhaltigen Asche.

3) Saurer harnsaurer Kalk kommt nur in Harnsteinen und Sedimenten in geringer Menge vor. Weisses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Hinterlässt beim Glühen kohlensauren Kalk, und giebt mit Salpetersäure und Ammoniak die charakteristische Reaction der Harnsäure.

Nachweis. Der sichere Nachweis der Harnsäure gehört zu den häufigsten, und zugleich wichtigsten Aufgaben der zoochemischen Analyse, wird aber durch ihre charakteristische Form sowohl, als auch durch ihr eigenthümliches chemisches Verhalten wesentlich erleichtert. Im Allgemeinen gründet sich ihre Ausmittelung immer auf ihre Krystallform, und ihr Verhalten zu Salpetersäure und Ammoniak; der vorher einzuschlagende Weg ist aber ein verschiedener, je nach der Natur des Objectes, in welchem die in Frage stehende Säure nachzuweisen ist.

1. Nachweis der Harnsäure in Harnsedimenten.

Selten kommt ein Harnsediment zur Beobachtung, welches ausschliesslich aus freier Harnsäure besteht, gewöhnlich sind damit harnsaure Salze, zuweilen auch oxalsaurer Kalk gemengt. Wird ein aus Harnsäure bestehendes Sediment, welches meist goldgelb, — braunroth gefärbt ist, und schon dem freien Auge ein grobkörniges, nicht selten auch deutlich krystallinisches Ansehen darbietet, unter dem Mikroskope untersucht, so zeigen sich platte Tafeln von rhombischem Habitus, die gewöhnlich braun- bis goldgelb gefärbt, immer aber ausserordentlich durchsichtig, und von verschiedener, zuweilen bedeutender Grösse sind (Funke: Atl. Taf. XVII, Fig. 1); ausserordentlich schön und treu sind die Abbildungen der Harnsäure bei Robin und Verdeil: Pl. XI, Fig. 1 u. 2, Pl. XII, Pl. XIII. Fig. 1 u. 2. Bisweilen erscheint der Rhombus in der Weise modificirt, dass die stumpfen Winkel abgerundet sind und dadurch spindelförmige Gestalten entstehen (Funke: Atl. Taf. VII, Fig. 1 und Robin und Verdeil: Pl. XI, Fig. 1, a, b, c, d, e); seltener sind Formen, die fassförmigen, kurzen Cylindern gleichen (Robin und Verdeil: Pl. XI,

Fig. 2 e), sowie eigenthümliche, rosettenähnliche Krystalldrusen, die, wie man sich durch Drücken und Verschieben des Deckblättchens überzeugen kann, ebenfalls aus rhombischen Tafeln von verschiedener Grösse bestehen, die auf ihren Kanten liegen, und gegen einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt convergiren (Funke: Atl. Taf. XVII, Fig. 1; Robin et Verdeil: Pl. XI, Fig. 2 k, Pl. XIII, Fig. 1 f, g, h). Die Grundform der Harnsäurekrystalle ist ein rhombisches Verticalprisma, dessen Flächenneigung = 53° 56′ beträgt, und zwei aus diesem durch Verdoppelung der makro- oder brachydiagonalen Axe entstandene Prismen, deren Combinationen (gewöhnlich in Harnsedimenten) Verticalprismen mit elliptischer Basis (biconvexen Seitenflächen) bilden.

Hat die mikroskopische Untersuchung die Gegenwart solcher Krystalle im Sedimente ergeben, so koche man den Harn sammt dem Sedimente und filtrire kochend heiss. In der Kochhitze lösen sich etwa im Sedimente noch vorhandene harnsaure Salze auf, während die Harnsäure ungelöst bleibt. Sie wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, eine Parthie derselben in einem Porzellanschälchen, oder auf einem Platintiegeldeckel, mit etwas mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt: sind die fraglichen Krystalle in der That Harnsäure, so lösen sie sich unter lebhafter Gasentwickelung auf. Die gelbgefärbte Lösung wird vorsichtig bis nahe zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Ammoniak befeuchtet. Alsbald wird, wenn Harnsäure vorhanden war, die charakteristische purpurrothe Färbung eintreten. Man lässt erkalten und setzt dem purpurrothen Rückstande etwas Kalilauge zu, wodurch das Roth in ein prächtiges Purpurblau übergeht. Man vermeide bei der angegebenen Reaction jeden Ueberschuss von Ammoniak; sind nur Spuren von Harnsäure vorhanden, so kann dadurch die Reaction missglücken. Am sichersten und schönsten tritt sie in diesem Falle ein, wenn man den mit Ammoniak befeuchteten Glasstab dem Rückstande nur nähert. und die Ammoniakdämpfe auf den Rückstand hinhaucht oder hinbläst. Zur weiteren Bestätigung kann die Probe mit salpetersaurem Silberoxyd angestellt werden.

Waren ausser der freien Harnsäure im Sedimente noch harnsaure Salze vorhanden, so schlagen sich dieselben beim Erkalten des Filtrats nieder, und werden untersucht, wie sogleich angegeben werden soll.

Sedimente von harnsauren Salzen, namentlich aber von harnsaurem Natron, Kalk und Ammoniak sind ungleich häufiger, als solche von freier Harnsäure. Die Sedimente von harnsauren Salzen erscheinen unter dem Mikroskope als vollkommen amorphes Pulver, das harnsaure Natron zuweilen in den oben näher beschriebenen, eigenthümlichen, mit Nadeln igelartig besetzten Kugelformen. Zur näheren Prüfung setze man zu einer auf das Objectgläschen gebrachten Probe des Sediments Salzsäure. Besteht es aus harnsauren Salzen, so wird es allmählich verschwinden, und an seiner Stelle werden kleine rhombische Tafeln, auch wohl spindelförmige Krystalle von Harnsäure (Funke's Atl. Taf. VII, Fig. 1 und Robin et

Verdeil Pl. XI, Fig. 1, Pl. XII, f, Pl. XIII, Fig. 2) erscheinen. — Man sammle das ganze Sediment auf einem Filter, wasche es mit kaltem Wasser aus, trockne es, und verkohle eine Parthie desselben auf dem Platinblech. War nur harnsaures Ammoniak vorhanden, so wird es ohne Rückstand verbrennen (dies scheint jedoch nie der Fall zu sein), bei Gegenwart von harnsaurem Natron oder Kali dagegen eine anschmelzende, Curcumapapier bräunende, mit Säuren aufbrausende Asche zurücklassen. Eine zweite Parthie des Sediments erwärme man mit Kalilauge; bei Gegenwart von harnsaurem Ammoniak wird sich Ammoniak entwickeln, erkennbar am Geruche und der Reaction auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier. Eine dritte Parthie endlich benutze man zur Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, welche gerade so ausgeführt wird, wie oben angegeben.

2. Nachweis der Harnsäure in Concretionen.

Concretionen, welche aus Harnsäure oder harnsauren Salzen bestehen, sind gewöhnlich gelblich, bräunlich, röthlich, von glatter zuweilen auch wohl warziger Oberfläche, und krystallinischem, derbem, concentrisch geschichtetem Bruche. Bei ihrer Prüfung auf Harnsäure und harnsaure Salze verfahre man wie folgt:

Man bringe eine (kleine) Parthie der Concretion auf Platinblech, und blase mit dem Löthrohre darauf. Besteht sie aus reiner Harnsäure, so wird die Kohle unter Entwickelung eines blausäureähnlichen Geruches vollkommen verbrennen. Eine zweite Parthie behandle man in diesem Falle mit Salpetersäure und Ammoniak, und eine dritte Parthie kann man in Kalilauge auflösen, was, falls die Concretion aus reiner Harnsäure bestand, ohne Ammoniakentwickelung geschehen wird. Sodann übersättige man die kalische Lösung mit Salzsäure, lasse das Ganze einige Zeit stehen, und untersuche die mittlerweile ausgeschiedene Harnsäure unter dem Mikroskope.

Besteht die Concretion aus harnsaurem Ammoniak, so wird sie sich gerade so verhalten, wenn man eine Probe verkohlt, und eine andere mit Salpetersäure behandelt, wie Concretionen aus reiner Harnsäure. Von letzteren kann sie aber leicht dadurch unterschieden werden, dass sie beim Verbrennen, und noch mehr beim Erwärmen mit Kalihydrat einen merklichen Ammoniakgeruch entwickelt, sich in kochendem Wasser löst, und beim Erkalten wieder daraus niederfällt. Bestehen die Concretionen aus harnsauren Salzen mit fixer Basis, so hinterlassen sie beim Glühen ein der jeweiligen Basis entsprechendes kohlensaures Salz, verhalten sich aber gegen Salpetersäure und Ammoniak wie die obigen. In kochendem Wasser sind sie löslich.

3. Nachweis der Harnsäure im Harne.

Die freie Harnsäure ist, wie oben angegeben, in Wasser so gut wie unlöslich, daher kann sie auch als freie Harnsäure nicht aufgelöst vorausgesetzt werden. In der That findet sie sich im Harne immer an Basen gebunden und saure Salze bildend, aufgelöst. Um sie im Harn nachzuweisen, verfährt man wie folgt: 150 bis 300 Gramm Harn versetze man in einem Glascylinder mit Salzsäure (auf 150 Gramm Harn etwa 8 Gramm Salzsäure) und überlasse die Flüssigkeit durch 24 bis 36 Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit, jedenfalls nach 48 Stunden, findet man bei Gegenwart von Harnsäure die Oberfläche des Harns mit kleinen, bräunlich, rothgelb, auch wohl violett gefärbten Kryställchen bedeckt, und ähnliche Kryställchen haben sich am Boden und an den Wänden des Glascylinders angesetzt. Unter dem Mikroskope untersucht, zeigen sie meist Formen wie Funke's Atl. Taf. VII, Fig. 2 u. 3 und Robin et Verdeil Atl. Pl. XV, Fig. 1 u. 2 zeigen. — Man bringe sämmtliche ausgeschiedene Krystalle auf das Filter, trockne, und prüfe mit Salpetersäure und Ammoniak. Wird der Harn statt mit Salzsäure mit Essigsäure versetzt, so scheidet sich die Harnsäure gewöhnlich in Formen aus, die bei Robin und Verdeil Pl. XIV, Fig, 2 sich abgebildet finden. Versetzt man frisch gelassenen concentrirten Harn unter dem Mikroskope mit Salzsäure, so erscheinen, bisweilen schon nach wenigen Minuten, ganz kleine, zierliche, rhombische stumpfkantige Kryställchen von Harnsäure (Robin et Verdeil Atl. Pl. XIII, Fig. 2).

Will man die Harnsäure in Vogelharn oder besser Vogelexcrementen nachweisen, so thut man nach meinen Erfahrungen am besten, die Excremente so lange mit nicht zu concentrirter Kalkmilch zu kochen, wie sich noch Ammoniak entwickelt. Man filtrirt kochendheiss, und erhält ein in der Regel nicht mehr wie gewöhnlicher Harn gefärbtes Filtrat, worin sich die Harnsäure an Kalk gebunden findet. Man versetzt mit Salzsäure, und behandelt die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wie oben. Auch mit Kalilauge kann man die Excremente ausziehen, erhält aber dann immer eine viel dunklere Flüssigkeit, in welcher neben dem harnsauren Kali noch eine Menge fremdartiger Stoffe aufgelöst sind.

4. Nachweis der Harnsäure im Blute und in eiweisshaltigen Flüssigkeiten.

Ist Harnsäure im Blute vorhanden, so ist sie an Basen gebunden in selbem aufgelöst, daher am besten aus dem Serum nachzuweisen. — Das klare Serum (etwa 120 bis 150 Gramm, je mehr je besser) wird durch Aufkochen von dem grössten Theile der Albuminate befreit, colirt, die durch-

gelaufene Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol vollständig extrahirt, und dann mit Wasser ausgekocht. Den wässerigen Auszug (worin sich die Harnsäure finden muss) concentrire man bis auf ein kleines Volumen, unter wiederholter Entfernung der sich an der Oberfläche der Flüssigkeit bildenden Häute, und setze Essigsäure im Ueberschuss zu. Nach einiger Zeit, die natürlich von der Menge der vorhandenen Harnsäure abhängig ist, wird sich Harnsäure ausscheiden, welche dann auf die angegebene Weise mikroskopisch, sowie durch Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak zu prüfen ist. Ist die Menge der auf Harnsäure zu prüfenden Flüssigkeit sehr gering, so bringt man 4 bis 8 Gramm derselben auf ein flaches Uhrglas, setzt 6 bis 12 Tropfen starker Essigsäure zu und lässt, nachdem man einen leinenen Faden in die Flüssigkeit gehängt hat, bei einer Temperatur von höchstens 16° bis 20° C., 18 bis 24 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die Harnsäure in Krystallen an dem Faden abgeschieden, welcher der mikroskopischen Prüfung sehr bequem unterworfen werden kann (Garrod, Neubauer). — Aehnlich verfährt man, wenn die Harnsäure in anderen eiweisshaltigen Flüssigkeiten nachzuweisen ist.

§. 94.

Oxalursäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 27,27, Wasserstoff 3,03, Stickstoff 21,21, Sauerstoff 48,49.
Formel: $C_6H_4N_2O_8$.

Vorkommen. Das Ammoniaksalz dieser Säure ist nach Schunck und Neubauer in geringer Menge im menschlichen Harne enthalten.

Die Oxalursäure ist ein Harnsäurederivat und bildet sich bei der Behandlung der Parabansäure: $C_6H_2N_2O_6$, mit wässerigem Ammoniak, wobei oxalursaures Ammoniak entsteht. Die Parabansäure ist aber eines der Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure, oder auf Alloxan. Die Lösung der Harnsäure in warmer sehr verdünnter Salpetersäure, sogleich nach der Abkühlung mit Ammoniak versetzt und abgedampft, liefert beim Erkalten direct oxalursaures Ammoniak.

Die freie Oxalursäure stellt ein weisses, lockeres, sauer schmeckendes und Lackmus röthendes Krystallpulver dar, welches sich nur schwierig in kaltem Wasser löst.

Kocht man sie mit Wasser oder mit verdünnten Alkalien längere Zeit, so zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff ($C_6H_4N_2O_8 + 2HO = C_4H_2O_8 + C_2H_4N_2O_2$).

Die oxalursauren Alkalien, sowie das oxalursaure Ammoniak, sind in Wasser löslich, die übrigen Salze schwerlöslich oder unlöslich.

Oxalursaures Ammoniak. Dieses Salz stellt seidenglänzende, weisse Nadeln dar, die bis 120° C. ohne Zersetzung erhitzt werden können; es ist schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich.

1) Lässt man einen Tropfen einer Lösung von reinem oxalursaurem Ammoniak auf dem Objectgläschen verdunsten, so zeigen sich unter dem Mikroskope lange, an den Enden zugespitzte Prismen, die sich zu schönen Doppelbüscheln, oder mehr oder weniger vollständigen Rosetten vereinigen. Ist das Salz nicht ganz rein, so bleiben die Nadelbüschel klein und bilden kugelförmige Aggregate, mit hervortretenden feinen Nadeln besetzt (Neubauer).

2) Fügt man zu einer kochenden und gesättigten Lösung von oxalursaurem Ammoniak Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so erhält man nach dem Erkalten einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Oxalursäure.

3) Lässt man einen Tropfen einer Lösung von oxalursaurem Ammoniak auf dem Objectgläschen verdunsten, und setzt darauf vorsichtig einen Tropfen Salpetersäure zu, so verwandeln sich die prismatischen Krystalldrusen des Ammoniaksalzes in ein warziges Aggregat von Oxalursäurekrystallen. Fügt man zu einer Lösung des oxalursauren Ammoniaks Salpetersäure, so scheidet sich, je nach der Concentration nach längerer oder kürzerer Zeit, Oxalursäure aus. Lässt man die Flüssigkeit stehen, so verschwindet allmählich der Niederschlag, und lässt man nun einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase verdunsten, so zeigen sich unter dem Mikroskope die charakteristischen Formen des salpetersauren Harnstoffs (Neubauer).

4) Versetzt man eine mässig verdünnte wässerige Lösung von oxalursaurem Ammoniak mit Chlorcalcium und Ammoniak, so entsteht kein Niederschlag. Erwärmt man aber die Mischung, so tritt, noch bevor die Flüssigkeit ins Kochen kommt, Trübung ein und endlich scheidet sich oxalsaurer Kalk als starker Niederschlag aus. (Sehr empfindliche Reaction.)

War die Flüssigkeit zu concentrirt, so erscheint der Niederschlag unter dem Mikroskop amorph, war sie dagegen verdünnt, so erscheint er unter dem Mikroskop in den charakteristischen Quadratoctaëdern (vergl. §. 89 S. 173). Der amorphe oxalsaure Kalk lässt sich leicht in den krystallinischen überführen, wenn man den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, und sie vorsichtig mit Ammoniak überschichtet. Nach längerem Stehen scheidet sich krystallisirter oxalsaurer Kalk ab (Neubauer).

5) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den Auflösungen des oxalursauren Ammoniaks nicht sogleich einen Niederschlag; nach kurzer Zeit aber scheiden sich feine Krystallnadeln von oxalursaurem Silberoxyd aus. Der Niederschlag schwärzt sich am Lichte nicht, und wird von Ammoniak leicht gelöst; die ammoniakalische Lösung wird beim Kochen nicht reducirt.

6) Neutrales essigsaures Bleioxyd ruft in mässig concentrirten Lösungen von oxalursaurem Ammoniak nach wenigen Minuten einen Niederschlag von oxalursaurem Bleioxyd hervor, der sich als schweres, krystallinisches Pulver absetzt. Unter dem Mikroskope stellt er sich aus vierseitigen Prismen mit sechs Endflächen bestehend dar.

7) Chlorcalcium sowie Chlorzink erzeugen in nicht zu verdünnten Auflösungen von oxalursaurem Ammoniak nach längerem Stehen krystallinische Niederschläge von oxalursaurem Kalk und oxalursaurem Zinkoxyd.

Nachweis. Gründet sich auf die Darstellung des oxalursauren Ammoniaks aus dem Harne, und auf obige zum Theil sehr empfindliche Reactionen.

Zur Gewinnung des oxalursauren Ammoniaks sind grosse Quantitäten Harn (mindestens 50 Liter) erforderlich. Frischer, sauer reagirender und zuvor filtrirter Harn wird durch Thierkohle filtrirt, die Kohle mit Wasser bis zur völligen Entfernung der Chloride und Phosphate ausgewaschen, in mässiger Wärme getrocknet und hierauf mit kochendem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische, filtrirte Lösung wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit lauwarmem Wasser extrahirt, und die braune, wässerige Lösung zur Syrupconsistenz verdunstet. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich oxalursaures Ammoniak krystallinisch ab. Man entfernt die Reste der Mutterlauge durch absoluten Alkohol, wäscht den krystallinischen Rückstand noch einige Mal mit Alkohol nach, und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, nach vorgängiger Digestion der wässerigen Lösung mit Thierkohle.

§. 95.

Kynurensäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 61,81, Wasserstoff 4,59, Stickstoff 9,07, Sauerstoff 24,51.

Formel: $C_{20}H_9NO_6$.

Vorkommen. Im Hundeharn.

Vierseitige, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, oder lockeres, seidenglänzendes, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver, welches blaues, befeuchtetes Lackmuspapier röthet. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich die Säure als Pulver ab.

1) In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt die Kynurensäure zu einem braunen Liquidum, welches bei fortdauernder Einwirkung der Wärme unter Bildung eines Oeles von dem Geruche des Benzonitrils sich völlig zersetzt. Das Sublimat ist weiss, seidenartig glänzend, krystallinisch; es ist in Alkohol leicht löslich, und durch diese Löslichkeit von der ursprünglichen Säure verschieden.

2) Die Kynurensäure löst sich in siedender Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, in letzterer ohne sichtbare Zeichen von Veränderung. Der Niederschlag, der durch Salzsäure in alkalischen Lösungen der Kynurensäure entsteht, verschwindet bei Zusatz überschüssiger Salzsäure. Die heiss gesättigten Lösungen in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure erstarren nach dem Erkalten zu einem Brei von kurzen, sehr glänzenden Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Kynurensäure in der Kälte ohne Veränderung auf; beim Erwärmen tritt eine leichte Bräunung ein, und es bewirkt jetzt Zusatz von Wasser einen schön citronengelben, amorphen Niederschlag, der zuweilen mit Krystallen von unveränderter Säure gemengt ist.

3) Nach Art der Murexidprobe mit Salpetersäure und Ammoniak behandelt, giebt die Kynurensäure nur eine gelbe Färbung.

4) Die Kynurensäure löst sich leicht in ätzenden und in der Wärme in kohlensauren Alkalien, ferner, in Wasser suspendirt, in kohlensaurem Baryt, in Kalk- und Barytwasser auf; beim Verdampfen dieser Lösungen erhält man wohl krystallisirte, zum Theil alkalisch reagirende und schon durch Kohlensäure zersetzbare Salze. Das Kalksalz bildet sternförmig vereinigte, kurze, harte Nadeln; das Barytsalz federfahnenförmig vereinigte, perlmutterglänzende Blättchen; beide Salze sind in Wasser schwer löslich.

5) Eine Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken, weissen, in der Hitze nicht löslichen Niederschlag.

Die Kynurensäure ist in Alkohol und Aether nicht löslich.

Darstellung. Liebig erhielt diese Säure aus dem Absatze, welcher sich zuweilen aus dem Harne von Hunden niederschlägt: durch Auflösen desselben in Kalkwasser, Verdünnen mit Wasser, Erwärmen, Filtriren und Fällung des Filtrats durch Salzsäure. Durch Zusatz von 4 CC. Salzsäure zu 100 CC. Hundeharn erhält man die Säure in Gestalt eines feinpulverigen, schwer abzufiltrirenden Niederschlags, der aufgerührt, milchige Trübung erzeugt. Wird derselbe in Wasser suspendirt, mit kohlensaurem Baryt gekocht und heiss filtrirt, so scheidet sich nach dem Concentriren des Filtrats kynurensaurer Baryt in sternförmig gruppirten feinen Nadeln aus.

Nachweis. Kann sich vor der Hand nur auf das Studium der oben angegebenen Eigenschaften gründen. Von der Harnsäure unterscheidet sich die Kynurensäure leicht durch ihre Löslichkeit in Salzsäure und durch die Löslichkeit des Barytsalzes in heissem Wasser, während der harnsaure Baryt darin völlig unlöslich ist; durch letzteres Verhalten kann sie auch von der Harnsäure getrennt werden (Meissner).

§. 96.

Hippursäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 60,33, Wasserstoff 5,03, Stickstoff 7,82, Sauerstoff 26,82.

Formel: $C_{18}H_9NO_6$.

Vorkommen. Bestandtheil des Harns der Pferde und vieler anderer pflanzenfressender Säugethiere: des Rindes, der Ziege, des Schafes, des Hasen u. s. w.; im Harne des Menschen und in den Excrementen von *Testudo graeca*, gewisser Schmetterlinge und Habichtsmotten, in den Hautschuppen bei Ichthyosis. Im Harne ist sie an Alkalien und an Kalk gebunden.

Reine Hippursäure erscheint in wohl ausgebildeten, milchweissen, halbdurchsichtigen, vierseitigen Prismen mit zwei- oder vierflächiger Endzuspitzung. Die Grundform der Krystalle ist ein verticales, rhombisches Prisma. (Funke: Atl. Taf. VIII, Fig. 3; Robin et Verdeil: Pl. XX, Pl. XXI, Fig. 1, Pl. XLIV, Fig. 1).

Die Hippursäure ist geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, in kochendem Wasser und Weingeist leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen röthen stark Lackmus. —

1) Wird die Hippursäure gelinde erhitzt, so schmilzt sie ohne Abgabe von Wasser zu einem ölartigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen, milchweissen Masse erstarrt; bei stärkerem Erhitzen entsteht ein krystallinisches Sublimat von Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak, zugleich bilden sich rothe, ölige Tropfen, welche einen eigenthümlichen, aromatischen, an frischen Harn erinnernden Geruch verbreiten, beim Erkalten erstarren, in Wasser unlöslich, aber in Weingeist und Ammoniak löslich sind. Bei noch stärkerer Erhitzung entwickelt sich ein intensiver, blausäure- und bittermandelöl-ähnlicher Geruch, und es bleibt als Rückstand eine poröse, vollständig verbrennliche Kohle. Wird beim Erhitzen die Temperatur von 250° C. nicht überschritten, so bilden sich Benzoësäure, durch einen fremden Körper schwach roth gefärbt, ferner Spuren von Blausäure und Benzonitril: $C_{14}H_5N$.

2) Mit Kalkhydrat im Ueberschuss gemengt und der trocknen Destillation unterworfen liefert die Hippursäure Benzol und Ammoniak. Im Rückstand bleibt kohlensaurer Kalk.

3) Wird die Hippursäure mit Salpetersäure, Salzsäure oder auch wohl Oxalsäure einige Zeit lang (mindestens $^1/_2$ Stunde) gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten Benzoësäure aus; in der Lösung befindet sich Glycin an die angewandte Säure gebunden.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet die Hippursäure durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. im faulenden Harn; es bildet sich Ben-

zoësäure, während das sich ebenfalls abspaltende Glycin in Ammoniak und Essigsäure zerfällt.

4) Wird Hippursäure in Salpetersäure gelöst und Stickstoffoxydgas in die Lösung geleitet, so entwickelt sich Stickstoff und in der Lösung bleibt Benzoglycolsäure: $C_{18}H_8O_8$.

5) Kocht man Hippursäure mit starker Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, bringt den Rückstand in ein Glasröhrchen und erhitzt, so entwickelt sich der charakteristische Geruch des Nitrobenzols.

Mit Basen bildet die Hippursäure krystallisirbare Salze, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die Verbindungen der Hippursäure mit schweren Metalloxyden sind schwerlöslich. Wird die Lösung eines hippursauren Salzes mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt, so scheidet sich, je nach der Concentration der Lösung, früher oder später die Hippursäure in deutlichen, langen Nadeln aus.

Das hippursaure Silberoxyd löst sich in heissem Wasser und fällt aus der Lösung beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Nadeln heraus. Das hippursaure Eisenoxyd ist ein hellbrauner, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Beim Glühen hinterlassen die hippursauren Salze theils kohlensaure Salze, theils Oxyde und Metalle.

Hippursauren Kalk bilden Funke, Atl. Taf. VIII, Fig. 2 und Robin und Verdeil ab. Vergl. Atl. Pl. XXI, Fig. 2, 3, Pl. XXII, Fig. 1. (Im Pferdeharn ist die Hippursäure an Kalk gebunden.)

Darstellung. Frischer Pferde- oder Kuhharn (man sollte wenigstens immer 4 bis 6 Liter in Arbeit nehmen) wird mit überschüssiger Kalkmilch versetzt und einige Minuten lang gekocht. Die heisse Flüssigkeit wird colirt und die klare, hippursauren Kalk enthaltende Lösung so rasch wie möglich auf den sechsten bis achten Theil oder, wenn der Harn sehr wässerig war, auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens eingekocht und mit Salzsäure übersättigt. Die dadurch ausgeschiedene, röthlich oder gelblich gefärbte Hippursäure sammelt man auf einem Colatorium, presst aus, kocht abermals mit Kalkmilch, colirt, fällt durch Salzsäure und erhält nun eine nur schwach gefärbte Hippursäure, die man auf einem Filter sammelt. Man löst sie zur vollständigen Reinigung in kochendem Wasser, setzt während des Kochens gut ausgeglühte Thierkohle zu, erhält noch einige Minuten im Kochen, und filtrirt heiss. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Hippursäure in vollkommen weissen, halbdurchsichtigen, wohlausgebildeten, langen Nadeln aus. Durch Verdunsten der Mutterlauge können noch mehr Krystalle erhalten werden. — Aus faulem Harne erhält man keine Hippursäure, sondern Benzoësäure.

Aus menschlichem Harn erhält man die Hippursäure sehr leicht, wenn man Abends Benzoësäure (etwa 30 Gramm) einnimmt, und den in der Nacht und des anderen Morgens gelassenen Harn auf Hippursäure verarbeitet. Die Benzoësäure verwandelt sich nämlich im Organismus in Hippursäure.

Will man geringe Mengen von Hippursäure im menschlichen Harne nachweisen, so verdampft man den noch ganz frischen Harn im Wasser-

bade bis fast zur Trockne, zerreibt den Rückstand mit gereinigtem Schwerspathpulver, fügt dann etwas Salzsäure und Alkohol von 0,83 specif. Gew. hinzu, und extrahirt mit letzterem, so lange derselbe noch etwas aufnimmt. Die alkoholischen Auszüge werden mit etwas Natronlauge vorsichtig neutralisirt, dann verdunstet. Den Rückstand versetzt man mit etwas Oxalsäure und verdunstet im Wasserbade unter Umrühren abermals zur Trockne. Die trockne Masse behandelt man nun mit alkoholhaltigem Aether bis zur Erschöpfung, destillirt die vereinigten Aetherauszüge aus dem Wasserbade, kocht den krystallinischen Rückstand in der Retorte zur Abscheidung der Oxalsäure mit Kalkmilch, filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser nach, verdunstet Filtrat und Waschwasser auf ein kleines Volum, säuert mit Salzsäure an und lässt stehen. Je nach der Menge der vorhandenen Hippursäure sogleich, oder nach einiger Zeit, scheiden sich die charakteristischen Hippursäurekrystalle aus, die mikroskopisch und chemisch zu prüfen sind.

Genügt ihre Menge zu weiterer Reinigung, so entfernt man die Mutterlauge und wäscht die Krystalle, zur Entfernung von etwas Fett und etwa vorhandener Benzoësäure, mit wenig Aether.

Nachweis. Ist die Hippursäure einmal rein dargestellt, so kann sie mit einer anderen Säure wegen ihres charakteristischen Verhaltens nicht leicht verwechselt werden. Höchstens wäre der Fall denkbar, dass man im ersten Augenblick nicht im Klaren wäre, ob man es mit Benzoësäure oder Hippursäure zu thun hat. Man verfahre dann wie folgt: Man bringe etwas der ausgeschiedenen Säure unter das Mikroskop; hat man Benzoësäure vor sich, so wird man tafelförmige, vielfach über einander geschobene, auch wohl mit zwei gegenüberstehenden Winkeln an einander gereihte Krystalle beobachten; hat man es dagegen mit Hippursäure zu thun, so erscheinen unter allen Umständen Prismen mit dem oben näher erörterten Habitus. Einen anderen Theil der fraglichen Säure bringe man dann in eine vollkommen trockne Proberöhre und erhitze langsam: bei Gegenwart von Hippursäure werden sich die erwähnten öligen, rothen Tropfen, sowie der deutlich blausäureartige Geruch zeigen, während an den Wandungen sich ein Sublimat bildet; wogegen die Benzoësäure sich unzersetzt unter Entwickelung dichter, weisser, im Schlunde kratzender Dämpfe verflüchtigt.

Weitere Anhaltspunkte für die Unterscheidung sind noch folgende: Hippursäure ist in Aether schwerer löslich als Benzoësäure; sie fällt, aus Lösungen durch stärkere Säuren niedergeschlagen, immer gleich in Nadeln nieder, Benzoësäure dagegen in Schüppchen; letztere bildet überdies anfänglich meist eine milchige Flüssigkeit. Beim raschen Verdampfen einer sauren Flüssigkeit, die Benzoësäure enthält, sublimirt diese gewöhnlich an das Papier, womit die Schale bedeckt ist, was natürlich Hippursäure nicht thut; — endlich kann man seine Zweifel noch dadurch beseitigen, dass man die qualitative Stickstoffprobe (siehe §. 17. B) vornimmt. Diese wird bei Hippursäure ein positives, bei Benzoësäure ein negatives Resultat geben.

Eine Verwechslung mit Harnsäure ist, abgesehen von dem Unterschiede in der Krystallform und dem Verhalten der Harnsäure zu Salpetersäure, schon wegen der Löslichkeit der Hippursäure in Wasser, Alkohol und Aether nicht möglich.

§. 97.

Gallensäuren.

Unter dieser generellen Bezeichnung handeln wir einige stickstoffhaltige, aber auch gewisse stickstofffreie Säuren ab, die entweder in der Galle verschiedener Thierclassen an Natron oder Kali gebunden, als wesentliche Gallenstoffe vorkommen, oder die aus diesen erstgenannten, in Folge gewisser Umsetzungen sich abspalten.

§. 98.

Glykocholsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 67,09, Wasserstoff 9,25, Stickstoff 3,01, Sauerstoff 20,65.

Formel: $C_{52}H_{43}NO_{12}$.

Vorkommen. Als Natronsalz wesentlicher Bestandtheil der Galle vieler Thiere, in überwiegender Menge in der Rindsgalle. Bei den Carnivoren scheint sie zu fehlen.

Die Glykocholsäure, rein dargestellt, bildet feine, weisse Nadeln, bei denen man selbst unter dem Mikroskope bei 300facher Vergrösserung kaum einen Durchmesser bemerkt, und die auf einem Filter gesammelt, feucht sehr voluminös, beim Trocknen sehr zusammenschrumpfen und das Papier als ein dünnes seidenglänzendes Blatt bedecken. Funke, Atl. Taf. VIII. Fig. 5. Die Glykocholsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, löst sich leicht in Weingeist, wenig in Aether. Die kalte, wässerige Lösung schmeckt süss und etwas bitter, und röthet Lackmus. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzähnliche Masse aus, dagegen setzt sie sich aus der mit Wasser vermischten alkoholischen Lösung in Krystallen ab.

Die alkoholischen Lösungen zeigen starke, rechtsseitige Circumpolarisation (spec. Drehung $+ 29^0$).

In concentrirter, kalter Schwefelsäure, in Salzsäure und Essigsäure ist die Glykocholsäure ohne Zersetzung löslich. Wird die Lösung in concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so scheidet sich Cholonsäure, $C_{52}H_{41}NO_{10}$, ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher, amorpher Niederschlag ab.

Auf dem Platinbleche erhitzt schmilzt sie, kocht, bräunt sich unter Ausstossung nur schwach weihrauchähnlich riechender Dämpfe, fängt Feuer, brennt mit leuchtender russender Flamme, und hinterlässt eine ziemlich schwer verbrennliche Kohle.

Die Glykocholsäure bildet mit Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Salze; die Verbindungen derselben mit schweren Metalloxyden sind, mit Ausnahme des glykocholsauren Silberoxyds, in Wasser unlöslich.

Das glykocholsaure Natron ist ein Bestandtheil der sogenannten krystallisirten Galle (vergl. weiter unten Galle) und scheidet sich aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Aether in grossen, glänzend weissen, wawellitähnlichen Drusen, und strahlenförmig gruppirten Nadeln ab. Unter dem Mikroskop erscheint das glykocholsaure Natron in Formen, wie sie Funke, Atl. Taf. VIII. Fig. 6 u. Robin et Verdeil, Atl. Pl. XXXIX, Fig. 3 S, T u. Pl. XL, Fig. 1 A, B, F, K, R abbilden. — Aus wässeriger und weingeistiger Lösung ist das glykocholsaure Natron nicht krystallisirbar. Die alkoholischen Lösungen dieses Salzes zeigen ebenfalls rechtsseitige Circumpolarisation (spec. Drehung + 25,7°). Beim Erhitzen schmilzt es, brennt mit russender Flamme und hinterlässt eine cyanhaltige Asche.

Gegen Reagentien verhalten sich die Lösungen der Glykocholsäure wie folgt:

1) Die wässerige Lösung der glykocholsauren Alkalien wird durch Chlorbaryum nicht, wohl aber durch Kupfer-, Blei- und Eisenoxydsalze gefällt.

2) Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst, beim Erkalten aber wieder krystallinisch ausscheidet.

3) Versetzt man die wässerige Lösung glykocholsaurer Salze mit Säuren, selbst Essigsäure, so fällt ein harzartiger Niederschlag zu Boden, der sich nach längerem Stehen, rascher nach Zusatz von Aether, in wawellitartige Krystalle verwandelt.

4) Wird Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser gekocht, so zerfällt sie in Cholsäure und Glycin. Mit Schwefel- oder Salzsäure gekocht verwandelt sie sich in Choloidinsäure und Glycin.

5) Versetzt man die wässerige Lösung der Glykocholsäure, oder eines glykocholsauren Salzes mit wenigen Tropfen Zuckerlösung und setzt hierauf allmählich concentrirte Schwefelsäure mit der Vorsicht zu, dass sich die Flüssigkeit nicht zu stark (nicht über 70° C.) erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll purpurviolett und dann kirschroth. Damit diese wichtige und empfindliche Reaction nicht fehlschlägt, ist es nöthig, dass die Schwefelsäure keine schweflige, und keine Salpeter- oder salpetrige Säure enthalte.

6) Uebergiesst man eine kleine Menge Glykocholsäure, oder eines glykocholsauren Salzes mit einigen Tropfen concentrirter Schwefel-

säure erwärmt mässig und setzt dann Wasser zu, so scheiden sich harzartige Flocken ab; giesst man von diesen die Flüssigkeit ab, wäscht etwas mit Wasser (ohne alle Schwefelsäure zu entfernen) und erwärmt in einer Porzellanschale gelinde, bis Färbung eintritt, nimmt hierauf den Rückstand mit wenig Weingeist auf und verdampft die grüne Lösung unter Umschwenken, so bekleidet sich die Innenseite der Schale mit einem tief indigofarbenen Ueberzuge (Neubauer).

Darstellung. Frische Rindsgalle wird im Wasserbade fast zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei Gallenblasenschleim, Pigmente und ein Theil der anorganischen Salze ungelöst bleiben; man filtrirt, schüttelt das Filtrat so lange mit gereinigter Thierkohle, bis es hell weingelb geworden, destillirt den Alkohol ab, verdunstet den Rückstand auf dem Wasserbade bis zur Trockne, nimmt abermals mit wenig absolutem Alkohol auf und versetzt die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Aether. Hierdurch wird eine zähe, amorphe Masse gefällt, welche sich nach längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt (Glykocholsaures und taurocholsaures Natron). Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Absatz in wenig Wasser und setzt so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis bleibende, starke Trübung eingetreten ist. Man versetzt hierauf wieder mit einigen Tropfen Alkohol, und lässt nun ruhig stehen, bis die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Glykocholsäure erstarrt ist, bringt letzteren dann auf ein Filter, lässt abtropfen, wäscht etwas mit Wasser nach, presst aus und krystallisirt aus Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur um.

Nachweis. Beruht auf ihrer Reindarstellung und dem Studium ihrer Eigenschaften, was jedoch eine entsprechende Menge von Material voraussetzt. Verwechselt könnte die Glykocholsäure höchstens mit der Cholsäure werden; abgesehen aber von dem Stickstoffgehalt der ersteren, unterscheiden sich beide durch ihre Krystallform: die Cholsäure bildet immer grössere, wohl ausgebildete, gewöhnlich tetraëdrische Krystalle, während die Glykocholsäure sich nur in sehr feinen, weissen Nadeln ausscheidet, die getrocknet zusammenhängende, seidenglänzende, blätterige Massen bilden. Endlich ist der cholsaure Baryt krystallisirbar, der glykocholsaure hingegen amorph. Von der Taurocholsäure und der Choloidinsäure ist die Glykocholsäure durch ihre Krystallisirbarkeit schon genügend unterschieden, da die letztgenannten Säuren vollkommen amorph sind. Die Reaction mit Zucker und Schwefelsäure hat die Glykocholsäure mit allen übrigen aus der Galle abstammenden Säuren gemein, dieselbe kann daher nicht zur Erkennung der Glykocholsäure als solcher benutzt werden.

§. 99.

Taurocholsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 62,52, Wasserstoff 9,02, Stickstoff 2,81, Schwefel 3,21, Sauerstoff 22,44.

Formel: $C_{52}H_{45}NS_2O_{14}$ *).

Vorkommen. Findet sich ausser in der Galle des Rindes, vorwiegend in jener des Menschen, ausschliesslich in jener des Hundes, ausserdem in der Galle des Fuchses, des Bären, Hammels, Wolfs, der Ziege, einiger Vögel und Süsswasserfische, des Frosches und der Schlangen, überall an Alkalien gebunden.

Die Taurocholsäure vollkommen rein darzustellen, gelang bis jetzt nicht; so wie man sie bisher erhielt, stellt sie feine, seidenglänzende Nadeln dar, die an der Luft sehr schnell zerfliessen, und auch unter Aether getrocknet, in eine durchsichtige, amorphe Masse übergehen. Die alkoholische Lösung abgedampft, hinterlässt eine weisse, amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse, welche sich nur schwierig pulvern lässt. Die Taurocholsäure ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die alkoholischen Lösungen der Taurocholsäure zeigen rechtsseitige Circumpolarisation (specif. Drehung ungefähr $+ 25^0$) und reagiren, sowie auch die wässerigen Lösungen, sauer. Wird Taurocholsäure auf dem Platinblech erhitzt, so bläht sie sich auf, bräunt und entzündet sich, mit russender Flamme brennend. Die Kohle verbrennt ohne Asche zu hinterlassen.

Wird sie in Pulverform längere Zeit der Luft ausgesetzt, so löst sie sich nicht mehr vollkommen in Wasser auf, auch in wässeriger Lösung zersetzt sie sich bald, und aus der weingeistigen Lösung scheidet sich nach einer gewissen Zeit Taurin aus.

Taurocholsäure mit Mineralsäuren gekocht, zerfällt in Taurin und Choloidinsäure; mit Alkalien längere Zeit in der Siedhitze behandelt, in Taurin und Cholsäure (siehe diese).

Mit Schwefelsäure und Zuckerlösung giebt sie die mehrfach erwähnte purpurrothe Färbung.

Die Taurocholsäure bildet mit Basen Salze.

Die Verbindungen der Taurocholsäure mit Alkalien sind sämmtlich in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether aber unlöslich. Sie sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben, und ziemlich hygroskopisch. Längere Zeit mit Aether in Berührung gelassen, verwandeln sie sich der ganzen Masse nach in strahlig gruppirte Krystalle. Ihre wässe-

*) Formel und procentische Zusammensetzung sind nicht durch Analyse, sondern durch synthetischen Calcul erschlossen.

rigen Lösungen schmecken süsslich bitter, beim Stehen an der Luft verändern sie sich nicht, wenn sie vollkommen rein sind.

Beim Erhitzen schmelzen sie und verbrennen mit leuchtender, russender Flamme.

1) Die wässerige Lösung der taurocholsauren Salze wird durch Säuren nicht gefällt.

2) Kaustische Alkalien bewirken darin eine Fällung, nicht aber schwefelsaure Alkalien und Chlormetalle.

3) Basisch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak erzeugt einen pflasterartigen Niederschlag, der in kochendem Wasser, noch leichter aber in kochendem Alkohol löslich ist. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag ebenfalls wieder auf. Durch Bleizucker werden die taurocholsauren Alkalien nicht gefällt.

4) Auch durch Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilberoxydul werden die Lösungen der taurocholsauren Salze gefällt, nicht aber durch Silberoxydsalze, Kupferoxyd-, Baryt-, Kalk- und Magnesiasalze. Eisenchlorid erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag.

5) Ueberlässt man die Lösung eines taurocholsauren Alkalis unter Zusatz von etwas Schleim etc. bei mittlerer Temperatur längere Zeit sich selbst, so wird sie zersetzt. Essigsäure erzeugt dann einen pflasterartigen Niederschlag von Choloidinsäure oder aber, je nach der Periode der Zersetzung, von Cholsäure (s. diese), und in der Flüssigkeit ist Taurin gelöst. Dieselbe Zersetzung erleidet die gereinigte, d. h. von Schleim, Farbstoffen und Fetten befreite Galle selbst, nach Zusatz eines Ferments, und die Galle so wie sie aus der Blase kommt.

Darstellung. Zur Darstellung der Taurocholsäure ist Hundegalle, wie es scheint, am geeignetsten. Man dampft dieselbe ein, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, entfärbt durch Thierkohle, dampft abermals im Wasserbade zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit wenig absolutem Alkohol auf, und versetzt mit viel Aether; der dabei herausfallende, allmählich krystallinisch werdende Absatz wird nach dem Abgiessen des Aethers in Wasser gelöst, mit Bleiessig und etwas Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgekocht, heiss filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, das gefällte Schwefelblei abfiltrirt, die Flüssigkeit bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen verdunstet, und die Taurocholsäure durch einen grossen Ueberschuss von Aether gefällt (Parke).

Nachweis. Aus der angegebenen Darstellungsmethode der Taurocholsäure, die überdies nicht einmal ein chemisch-reines Präparat liefert, ergiebt sich leicht, dass zur Erkennung der Taurocholsäure ihre Darstellung ein sehr umständliches, und ausserdem nur da anwendbares Mittel wäre, wo reichliche Quantitäten von Material zu Gebot stehen. Ist die Frage zu entscheiden, ob die Galle irgend eines Thieres, oder eine gallenhaltige Flüssigkeit überhaupt Taurocholsäure enthält, so ist ein ein-

facheres Mittel zur Entscheidung dieser Frage durch das Verhalten derselben zu Bleioxydsalzen, und durch ihre Zersetzungsproducte gegeben. Entsteht in der fraglichen Galle, oder einer gallenhaltigen Flüssigkeit, nachdem selbe durch Bleizucker ausgefällt worden, auch durch Bleiessig noch ein Niederschlag, so spricht dies für die Gegenwart der Taurocholsäure. Die Vermuthung wird aber zur Gewissheit, wenn die zu prüfende Galle, mit Säuren längere Zeit gekocht, Choloidinsäure und Taurin liefert, und dieselben Zersetzungsproducte giebt, wenn sie, mit etwas Schleim, oder einem anderen passenden Gährungserreger, längere Zeit bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen wird. Das Taurin ist durch seine Krystallform so ausgezeichnet, dass es mittelst des Mikroskopes mit ziemlicher Sicherheit auch da noch erkannt zu werden vermag, wo nur höchst geringe Mengen desselben vorhanden sind. Der Nachweis des Taurins ist für das Vorhandengewesensein der Taurocholsäure insofern beweisend, als das Taurin nur aus einer schwefelhaltigen Gallensäure entstehen kann. Man kann daher in einer rein dargestellten, von den schwefelsauren Salzen getrennten Galle Taurocholsäure annehmen, wenn sie, auf Schwefel geprüft, die Gegenwart dieses Elementes ergiebt.

Wie man zu verfahren hat, um das Taurin darzustellen und nachzuweisen, ist weiter unten beim Taurin §. 117 angegeben.

§. 100.

Säuren der Schweine- und Gänsegalle.

In der Schweinegalle sind zwei eigenthümliche, wenngleich den oben beschriebenen Säuren sehr ähnliche Gallensäuren enthalten: die Hyoglykocholsäure und die Hyotaurocholsäure; in der Gänsegalle die Chenotaurocholsäure.

Hyoglykocholsäure, $C_{54}H_{43}NO_{10}$, ist eine weisse, harzige, in kochendem Wasser schmelzende Masse, leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die gleiche purpurviolette Färbung, wie die übrigen Gallensäuren. Bei der Behandlung mit Säuren und mit Alkalien zerfällt sie in Hyocholsäure, $C_{50}H_{40}O_8$, und Glycin. Die hyoglykocholsauren Salze sind sämmtlich amorph. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, werden aber aus diesen Lösungen durch concentrirte Salzlösungen, so namentlich durch Glaubersalzlösungen gefällt.

Hyotaurocholsäure, $C_{54}H_{45}NS_2O_{12}$ (?), ist noch wenig studirt und nicht rein dargestellt. Zerfällt leicht in Hyocholsäure und Taurin, ist demnach der Taurocholsäure völlig analog.

Chenotaurocholsäure, $C_{58}H_{51}NS_2O_{14}$ (?), ebenfalls noch nicht genügend

studirt. Spaltet sich unter Wasseraufnahme leicht in Chenocholsäure, $C_{54}H_{44}O_8$, und Taurin. So wie sie bisher erhalten wurde: in Wasser und Alkohol lösliche, gelbliche amorphe Masse. Das chenotaurocholsaure Natron quillt vor seiner Lösung in Wasser wie Gummi auf. Durch Mineralsäuren wird aus der Lösung Chenotaurocholsäure gefällt. Bleiessig erzeugt in der Lösung sogleich, Bleizucker erst nach einiger Zeit einen Niederschlag.

§. 101.

Cholsäure. Cholalsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 70,59, Wasserstoff 9,80, Sauerstoff 19,61.

Formel: $C_{48}H_{40}O_{10}$.

Vorkommen. Spaltungsproduct der Glyko- und Taurocholsäure unter der Einwirkung von Säuren, Alkalien und Fermenten. Soll in geringer Menge im Dickdarminhalte und den Excrementen von Menschen, Rindern und Hunden vorkommen, auch im Harn bei Icterus (Hoppe-Seyler).

Die Cholsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, leicht zerbrechliche, und an der Luft bald undurchsichtig werdende, tetraëdrische Krystalle dar, welche sich leicht zu einem blendend weissen Pulver zerreiben lassen; sie besitzt einen intensiv bitteren, hinterher süsslichen Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in warmem Alkohol und in 27 Thln. Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in Formen, die zum quadratischen System gehören, mit 5 Aeq. Krystallwasser. Es erscheint gewöhnlich eine Quadratpyramide, mit den Flächen des diagonalen Prismas, letztere sehr klein als Abstumpfung der Randecken. Die Winkel der Pyramide sind 117° (Scheitelkantenwinkel) und 95° 30′ (Randkantenwinkel). Die aus Aether krystallisirte Säure bildet rhombische Tafeln, die 2 Aeq. Wasser enthalten. Ihre Lösungen zeigen rechtsseitige Polarisation, und zwar beträgt die specif. Drehung der alkoholischen Lösung der Säure + 35,5°, jene des Natronsalzes + 31,4°. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, und wird durch Wasser gefällt. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunt sie sich, schmilzt, verbrennt unter Ausstossung weihrauchähnlich riechender Dämpfe, und hinterlässt keine Asche. Ueber 195° C. erhitzt, verwandelt sie sich unter Abgabe eines Aeq. Wasser in Choloidinsäure, und bei 295° geht sie in Dyslysin über. Auch durch Kochen mit Salzsäure geht sie in Choloidinsäure und Dyslysin über.

Rauchende Salpetersäure mit Cholsäure destillirt, giebt Caprin-, Capryl- und Cholesterinsäure.

Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sich die Cholsäure wie die übrigen Gallensäuren.

Die cholsauren Salze sind von bitterem, hinterher süsslichem Ge-

schmack und zum Theil krystallisirbar. Die cholsauren Alkalien und cholsaurer Baryt sind in Wasser löslich, die übrigen Salze aber in Wasser unlöslich. Alle aber sind in Alkohol löslich.

Eine Abbildung der mikroskopischen Krystallformen der Cholsäure giebt Funke Atl. Taf. VIII, Fig. 4.

Darstellung. Am einfachsten durch 12- bis 24-stündiges Kochen der, durch Aether aus alkoholischer Gallenlösung erzeugten Niederschläge, mit gesättigtem Barytwasser, auch wohl durch Kochen der gereinigten Galle selbst mit gesättigtem Barytwasser. Das gebildete Barytsalz wird durch Salzsäure zersetzt, und die mit Wasser gewaschene Säure wiederholt aus Alkohol zur Reinigung krystallisirt. Aus gefaulter Galle, zu jener Periode, wo sie darin enthalten ist, erhält man sie durch Fällen mit Essigsäure und Reinigung des anfänglich pflasterartigen, dann fest und pulverig werdenden Niederschlags durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Nachweis. Die Cholsäure könnte nur mit den übrigen Gallensäuren, namentlich der Choloidin- und der Glykocholsäure verwechselt werden. Von der Choloidinsäure unterscheidet sie sich aber durch ihre Krystallisirbarkeit, und von der Glykocholsäure durch ihre Krystallform, durch Mangel an Stickstoff und ihre Löslichkeit in Aether, worin die übrigen Gallensäuren fast ganz unlöslich sind. Endlich liefern die übrigen Gallensäuren (mit Ausnahme der Choloidinsäure) stickstoffhaltige Zersetzungsproducte: Taurin, Glycin und Ammoniak.

Hyocholsäure: $C_{50}H_{40}O_8$, der Cholsäure analoge, bei der Behandlung der Hyoglyko- und Hyotaurocholsäure mit Säuren und Alkalien sich abspaltende, nur schwierig in kleinen Warzen krystallisirende Säure, in Alkohol und Aether löslich, nur mit Alkalien lösliche Salze liefernd. Wenig studirt.

Chenocholsäure: $C_{54}H_{44}O_8$. Bei der Behandlung der Chenotaurocholsäure mit Alkalien und Säuren sich abspaltende, ebenfalls noch wenig studirte Säure. Schwierig krystallisirbar und in Wasser und Aether wenig löslich. Ihr Barytsalz ist krystallisirbar.

§. 102.

Anhang zu den Gallensäuren.

Choloidinsäure: $C_{48}H_{38}O_8$. Harzartige, amorphe, in kochendem Wasser erweichende Masse, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die Reaction der Gallensäuren, und bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Producte wie die Cholsäure. Ihre Salze sind ebenfalls amorph.

Bildet sich bei der Fäulniss der Galle, beim Erhitzen der Cholsäure auf 200° C., und beim Kochen der letzteren mit Salzsäure. Soll im Darminhalte und in den Excrementen vorkommen.

Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$, bei längerem Kochen der Galle, oder auch wohl der Choloidinsäure mit Salzsäure, sowie beim Erhitzen der letzteren auf 295° gebildet. In Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches, neutrales Harz. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die Gallenreaction.

Lithofellinsäure: $C_{40}H_{36}O_8$. Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare (Concretionen aus den Pansen verschiedener Capraarten) und wahrscheinlich Zersetzungsproduct von Gallensäuren. — Farblose, kleine, sechsseitige Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, von bitterem Geschmack. Beim Erhitzen erst schmelzend, sich dann aber zersetzend. Die Lösungen besitzen geringe rechtsseitige Circumpolarisation. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die Reaction der Gallensäuren.

Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich.

§. 103.

Nachweis der Galle in thierischen Flüssigkeiten.

Bei verschiedenen pathologischen Zuständen des menschlichen Körpers, finden sich nicht selten geringe Mengen von Galle, d. h. von eigentlichen Gallensäuren, in thierischen Flüssigkeiten, in welchen sich im Normalzustande keine Spur derselben entdecken lässt, — so im Blute, in anderen serösen Flüssigkeiten, im Harne u. s. w.

Um in solchen Fällen die Gegenwart von Gallensäuren nachzuweisen, — ein Nachweis, der von pathologisch-diagnostischer Bedeutung sein kann, — kennen wir keinen sichereren Weg, als die sogenannte Pettenkofer'sche Gallenprobe, d. h. die durch Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure auf alle Gallensäuren ohne Ausnahme hervorgebrachte prächtig purpurrothe Färbung, eine Reaction, welche bei Beobachtung der nöthigen Cautelen auch da noch mit Sicherheit eintritt, wo es sich nur um Spuren handelt.

Sind jedoch Gallensäuren in thierischen Flüssigkeiten nachzuweisen, so ist es unumgänglich nothwendig, die eiweissartigen Körper und die Fette vollkommen ausser Spiel zu bekommen, da diese Stoffe mit Zucker und Schwefelsäure eine ähnliche Färbung geben wie Galle. — Auch färbende, extractive Materien sind möglichst zu beseitigen, da sie die Reinheit der Farbenerscheinungen sehr beeinträchtigen, und daher leicht zu Täuschungen Veranlassung geben können. Das sicherste Verfahren, freilich nur dann, wenn die Mengen der vorhandenen Gallensäuren nicht gar zu gering sind, besteht immer darin, die Gallensäuren mit Bleiessig und etwas Ammoniak auszufällen, die Bleisalze in kochendem Alkohol zu lösen, durch kohlensaures Natron in die Natronsalze zu verwandeln, letztere aus der alkoholischen Lösung durch Aether zu fällen, und die so gewonnenen Absätze zu den Reactionen zu verwenden.

1) Nachweis der Gallensäuren im Harne. Möglichst grosse Quantitäten des zu prüfenden Harns bringt man im Wasserbade bis nahe zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, filtrirt, verdunstet das alkoholische Filtrat abermals im Wasserbade zur Trockne, nimmt nun (zur Beseitigung der Chloride etc.) mit absolutem Alkohol auf, verdunstet abermals, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtrirt, versetzt das

Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak, so lange noch ein Niederschlag entsteht, sammelt denselben, nachdem er sich gut abgesetzt hat, auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser gut aus, presst ihn sammt dem Filter zwischen Fliesspapier, kocht ihn hierauf mit Alkohol, wobei sich die Bleisalze der Gallensäuren lösen, filtrirt kochend heiss, fügt etwas Sodalösung hinzu, verdunstet im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand abermals mit kochendem Alkohol, worin sich die nun durch Umsetzung gebildeten Natronsalze der Gallensäuren lösen, verdunstet den filtrirten alkoholischen Auszug auf ein kleines Volumen, versetzt mit einem Ueberschuss von Aether, und lässt stehen, bis sich ein harziger Absatz gebildet hat. Man giesst hierauf den Aether ab, nimmt den Absatz in Wasser auf, filtrirt nöthigenfalls, und stellt nun mit dieser Lösung die Pettenkofer'sche Reaction an. Die Lösung wird in eine Proberöhre gebracht, und mit 2 bis 3 Tropfen einer Zuckerlösung (1 Thl. Zucker auf 4 Thle. Wasser) vermischt. Ist dies geschehen, so setzt man reine, concentrirte, namentlich von schwefliger Säure freie Schwefelsäure tropfenweise mit der Vorsicht zu, dass durch einen zu raschen Zusatz der Säure nicht etwa die Temperatur des Gemisches viel über 50° C. steigt. Bei Gegenwart von Gallensäuren wird sich die Flüssigkeit anfänglich trüben, dann wieder klar und zugleich gelb, bald darauf aber blass kirschroth, dunkel carminroth, und endlich prächtig purpurviolett werden. Wenn die angegebene Reaction nicht augenblicklich eintritt, so darf man noch nicht auf die Abwesenheit der Gallensäuren schliessen, sondern man muss die Röhre ruhig hinstellen, und einige Zeit zuwarten, da die erwähnte Färbung, namentlich bei zu vorsichtigem Zusatz der Säure, oft erst nach einigen Minuten, ja noch später eintritt.

Hat man Grund, nur Spuren von Gallensäuren vorauszusetzen, so verfährt man wie folgt:

Man verdunstet die wässerige Lösung des durch Aether entstandenen Niederschlages in einem Porzellanschälchen bis auf wenige Tropfen, fügt dann einige Tropfen reiner verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. Wasser auf 1 Thl. Schwefelsäurehydrat) und eine Spur (höchstens einen Tropfen) Zuckerlösung hinzu und verdunstet über einer ganz kleinen Flamme bei ganz gelinder Wärme, wobei nun die Reaction aufs Deutlichste auch dann noch eintritt, wenn die Menge der Gallensäuren nicht mehr wie $^{6}/_{100}$ Milligr. beträgt (Neukomm).

Auch nachstehendes Verfahren eignet sich zum Nachweise der Gallensäuren im Harne:

Man säuert den Harn mit etwas Schwefelsäure an, schüttelt mit Benzol aus, hebt das Benzol ab, neutralisirt mit Ammoniak und schüttelt nun mit Amylalkohol tüchtig durch, welcher vorhandene Gallensäuren aufnimmt. Man hebt den Amylalkohol, nachdem er sich klar abgesetzt hat, vorsichtig ab, verdunstet ihn, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtrirt, und stellt mit der Lösung die Pettenkofer'sche Reac-

tion an (Dragendorff). Die Methode ist empfindlich, leidet aber an dem Uebelstande, dass sich der Amylalkohol nur langsam klar abscheidet.

Enthält der Harn Albumin, so ist dieses vorher durch Coagulation, unter vorgängigem Zusatz von etwas Essigsäure, zu entfernen.

2) Nachweis der Galle im Blute und serösen Flüssigkeiten. Wenn Gallensäuren im Blute, in serösen Transsudaten, im Erbrochenen etc. nachzuweisen sind, so ist es ganz besonders nöthig, die hier so reichlich auftretenden Albuminate und Fette ausser Spiel zu bringen. Man erhitzt die fraglichen Flüssigkeiten (handelt es sich um Blut, so nimmt man das Serum in Untersuchung) nachdem sie vorher, wenn nöthig mit Wasser verdünnt sind, nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum Kochen, um die Albuminate zu coaguliren, colirt, verdunstet die Colatur im Wasserbade, erschöpft den Rückstand mit Alkohol von 0,83 specif. Gew., filtrirt, verdunstet das alkoholische Filtrat bis zur Trockne im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak und verfährt im Uebrigen genau wie unter 1) auf voriger Seite angegeben.

Hat man endlich Galle in festen oder breiartigen Stoffen, z. B. Excrementen, zu suchen, so kann man diese ebenfalls mit Alkohol extrahiren und wie oben weiter verfahren. Zuweilen dürfte es jedoch zweckmässiger sein, die Substanz vorher im Wasserbade zur Trockne zu bringen und erst dann mit Alkohol u. s. w. zu behandeln.

Zur Unterscheidung der rothen Färbung, wie sie durch Zucker und Schwefelsäure in Gallensäurenlösungen einerseits, und in der Lösung von Albuminaten andererseits hervorgerufen wird, kann man das spectralanalytische Verhalten der gerötheten Lösungen benutzen. Wird eine durch Gallensäuren geröthete Lösung vor den Spalt des Spectralapparates gebracht, und wenn nöthig, mit Essigsäure verdünnt, so zeigen sich bei mittlerer Concentration der Lösung vier Absorptionsstreifen und zwar links von *E*, bei *F*, zwischen *D* und *E*, näher an *D* und bei *D* selbst. Bei geringerer Concentration sieht man scharf den Streifen in *E*, schwächer jenen zwischen *D* und *E*, während die beiden anderen sehr undeutlich werden. Die durch Albuminate hervorgerufene kirschrothe Färbung zeigt, spectroskopisch untersucht, nur einen Absorptionsstreifen zwischen *E* und *F*. Eine solche Lösung zeigt auch keinen Dichroismus, wohl aber die durch Gallensäuren geröthete Lösung (Koschlakoff und Bogomoloff). So werthvoll diese Untersuchungsmerkmale sind, so wird doch ihre praktische Verwerthbarkeit dadurch sehr beeinträchtigt, dass sie Flüssigkeitsmengen voraussetzt, die nicht immer zu Gebote stehen.

Bei der Anstellung dieser Reactionen erinnere man sich, dass durch dieselben nur die in der Galle präformirt vorhandenen, eigenthümlichen Säuren und ihre Salze, sowie die durch Zersetzung daraus entstehenden Säuren (Cholalsäure und Choloidinsäure), nicht aber Taurin, Gallenfarbstoff und Cholesterin nachgewiesen werden können, mit welch letzteren Stoffen die erwähnte Färbung durchaus nicht eintritt. Da es nicht selten vorkommt, dass Aerzte in diesen Irrthum verfallen, und namentlich Gallenfarbstoffe als nicht vorhanden annehmen, wenn eine Flüssigkeit mit Zucker und Schwefelsäure die gedachte Färbung nicht giebt,

so sei wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass die eigentlichen Gallensäuren nur durch Zucker und Schwefelsäure nachgewiesen werden können, die aber bei Icterus, wo Gallenpigmente reichlich in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten auftreten, meist fehlen. Ueber den Nachweis der Gallenfarbstoffe siehe weiter unten.

Nachweis und Trennung der einzelnen Gallensäuren. Nur selten dürfte es der Fall sein, dass die Menge der in einer thierischen Flüssigkeit vorhandenen Gallensäuren so beträchtlich wäre, um durch weitere Versuche die Frage zur Entscheidung zu bringen, welche der Gallensäuren vorhanden sind. Wäre die Menge des Materials dagegen hinreichend erachtet, so dürfte man am zweckmässigsten folgenden Weg einschlagen:

Hat man sich durch die angegebenen Reactionen von der Gegenwart von Gallensäuren überhaupt überzeugt, so löse man den durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällten Absatz von gallensauren Salzen in Wasser und fälle mit Bleizuckerlösung aus, wobei Cholsäure und Glykocholsäure gefällt werden, während Taurocholsäure in Lösung bleibt.

Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak, wodurch taurocholsaures Bleioxyd gefällt wird. Die Bleiniederschläge werden dann gesondert mit kochendem Alkohol behandelt, und in die Natronsalze übergeführt (s. w. oben S. 199). Das glykocholsaure und cholsaure Natron aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, verwandeln sich sehr bald in ein Haufwerk von Krystallen.

Zeigen die Krystalle, unter dem Mikroskope oder der Loupe, die Gestalt sechsseitiger Säulen mit einer einzigen sehr schrägen Abstumpfungsfläche, und giebt ihre wässerige Lösung mit Zucker und Schwefelsäure die Gallenreaction, so ist an der Gegenwart der Glykocholsäure nicht zu zweifeln. — Um zu ermitteln, ob neben der Glykocholsäure dann noch andere Säuren zugegen sind, versetze man die durch Aether ausgeschiedene Masse mit Schwefelsäure und behandle mit Aether, worin vorhandene Cholsäure aufgelöst wird, während Choloidinsäure und Glykocholsäure (letztere grossentheils) ungelöst bleiben. Im ätherischen Auszuge erkennt man die Cholsäure durch ihre Krystallform und diejenige ihres, aus der Säure dargestellten Barytsalzes, welches feine, seidenglänzende, oft radial gestellte Nadeln bildet, die sich sehr leicht in kochendem Wasser und Alkohol lösen. Die Choloidinsäure dagegen erkennt man an ihrer harzigen Beschaffenheit und der Eigenschaft der wässerigen Lösung ihrer Verbindungen, durch Säuren zerlegt zu werden, indem sich harzartige Choloidinsäure ausscheidet.

In dem durch Bleiessig und Ammoniak hervorgerufenen Niederschlage versucht man die Taurocholsäure nachzuweisen, indem man das Bleisalz in oben beschriebener Weise in das Natronsalz verwandelt, dieses aus der alkoholischen Lösung fällt, und etwa sechs Stunden lang mit heissgesättigtem Barytwasser kocht, wobei die Säure in Cholsäure und Taurin gespalten wird. Man filtrirt kochendheiss, leitet in das Filtrat einen

Strom von Kohlensäure, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab, fällt aus dem Filtrat die Cholsäure durch Salzsäure aus, entfernt den noch gelösten Baryt durch Schwefelsäure, diese durch Kochen mit Bleioxydhydrat, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft im Wasserbade ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher Taurin ungelöst lässt.

§. 104.

Inosinsäure.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 32,79, Wasserstoff 3,82, Stickstoff 15,30, Sauerstoff 48,09.
Formel: $C_{20}H_{14}N_4O_{22}$.

Die Inosinsäure wurde bis jetzt nur in den Flüssigkeiten des Fleisches, und auch da nur in sehr geringer Menge gefunden.

Syrupöse Flüssigkeit, die durch Alkohol in eine feste, harte, aber nicht krystallinische Masse verwandelt wird, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmus stark, schmeckt angenehm fleischbrühartig, zersetzt sich beim Erhitzen, zum Theil schon beim Sieden der Lösung.

Die Inosinsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, wovon die inosinsauren Alkalien krystallisirbar, in Wasser löslich sind und beim Erhitzen auf Platinblech, einen starken und angenehmen Geruch nach gebratenem Fleische verbreiten.

Inosinsaurer Baryt: $C_{20}H_{12}Ba_2N_4O_{22}$, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen und ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem.

Nachweis: Kann sich bei den unvollständigen Kenntnissen über diese Säure nur auf die Elementaranalyse des Barytsalzes, oder eines anderen, dessen Zusammensetzung bekannt ist, stützen.

Der inosinsaure Baryt enthält 30,51 Proc. Baryt. Bezüglich der Darstellung der Säure aus Fleischflüssigkeit verweisen wir auf den speciellen Theil des Werkchens

§. 105.

Rhodanwasserstoff.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 20,33, Wasserstoff 1,69, Stickstoff 23,72, Schwefel 54,26.
Formel: C_2NS_2H.

Vorkommen: Als Rhodannatrium im Speichel des Menschen, Hundes und Pferdes aufgefunden.

Rhodannatrium, sowie die löslichen Rhodanmetalle überhaupt, werden durch Eisenoxydsalze blutroth gefärbt, worin die Rhodanwasserstoffsäure mit der Ameisen-, Essig- und Meconsäure übereinkommt. Werden aber die gerötheten Lösungen mit Chloralkalien gekocht, so tritt vollständige Entfärbung ein, wenn die Färbung von essigsaurem oder ameisensaurem Eisenoxyd, nicht aber, wenn sie von Eisenrhodanür herrührte; Eisenoxydsalze zersetzen ferner Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) nicht, wohl aber scheidet aus Ferridcyankaliumlösungen eine Lösung von Eisenrhodanür unter Entwickelung von Blausäure Berlinerblau aus.

Nachweis. Da Rhodannatrium kein constanter Bestandtheil des Speichels zu sein scheint, und namentlich bei gewissen Krankheiten darin fehlt, so kann der Nachweis der Abwesenheit oder Gegenwart dieses Stoffes im Speichel vom Chemiker gefordert werden.

Ist dieser Nachweis zu liefern, so verfahre man, um ganz sicher zu gehen, wie folgt: Der frische Speichel wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, die Lösung abermals verdunstet, und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Mit dieser neutralen, und von schwefelsauren Salzen freien Lösung nimmt man folgende Reactionen vor:

1) Zu einer Probe der Flüssigkeit setze man eine Lösung von neutralem Eisenchlorid; tritt blutrothe Färbung ein, so koche man nach Zusatz von etwas Salmiak längere Zeit: tritt danach keine Entfärbung ein, so spricht dies für die Gegenwart des Rhodans.

2) Eine zweite Probe der Flüssigkeit röthet man mit etwas Eisenchlorid und setzt etwas Ferridcyankaliumlösung hinzu; bildet sich nach kurzer Zeit, und in der Kälte Berlinerblau, so ist ein weiterer Beweis für die Gegenwart des Rhodans gegeben.

3) Eine dritte Probe endlich kann man mit etwas chlorsaurem Kali zum Kochen erhitzen und etwas Salzsäure zusetzen. Der Schwefel des Rhodans wird dadurch zu Schwefelsäure oxydirt, und Chlorbaryum erzeugt nun in der Flüssigkeit einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

4) Einen vierten Theil koche man mit Schwefelsäure und halte über die Proberöhre ein mit Bleilösung befeuchtetes ungeleimtes Papierstreifchen: bei Gegenwart von Rhodanmetallen wird durch Entwickelung von Schwefelwasserstoff der Papierstreifen gebräunt werden.

Sechste Gruppe.

Im Thierreich vorkommende, oder aus Thiersubstanzen darstellbare Amide, Amidosäuren und organische Basen.

§. 106.

Harnstoff.

Procentische Zusammensetzung. Kohlenstoff 20,00, Wasserstoff 6,67, Stickstoff 46,67, Sauerstoff 26,66.

Formel: $C_2H_4N_2O_2$.

Vorkommen: Hauptbestandtheil des Harns der Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, aber auch des Harns der Pflanzenfresser, der Vögel und einiger Reptilien. In geringer Menge ist er ferner im Blute gesunder Individuen, im Chylus, der Lymphe, der Amniosflüssigkeit, im Fruchtwasser, im Humor vitreus und aqueus des Auges aufgefunden. Pathologisch findet er sich zuweilen im Blute in grösserer Menge, ferner in hydropischen Exsudaten, im Erbrochenen (bei Urämie), im Speichel, in Gallensteinen und der Galle, endlich im Schweisse. Weiterhin wurde er gefunden: in sämmtlichen Organen der Plagiostomen und in dem von den Hautdrüsen von *Bufo cinereüs* secernirten alkalischen Safte.

Rein dargestellt erscheint der Harnstoff in Gestalt von weissen, halbdurchsichtigen, seidenglänzenden, gestreiften, vierseitigen Säulen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen werden.

Vgl. Funke's Atl. Taf. III, Fig. 1. Verdeil et Robin Atl. Pl. XXIX, Fig. 3 u. Pl. XXX, Fig. 1, 2, 3, 4.

Bei gestörter oder zu rascher Krystallisation bildet er feine, weisse Nadeln. Der Harnstoff ist geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, und ist luftbeständig. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht, in Aether (weingeistfreiem) und ätherischen Oelen dagegen ist er wenig löslich. Seine wässerige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenpapiere. Ist sie verdünnt, so zersetzt sich der Harnstoff darin mit der Zeit. Schon beim Erwärmen auf 100° entwickelt der Harnstoff Ammoniak, auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt er, entwickelt viel Ammoniak, und es bleibt bei stärkerem Erhitzen ein erdiges Pulver zurück, welches sich bräunt und endlich leicht und vollständig verbrennt. Wird das Erhitzen dagegen vorsichtiger geleitet, so bilden sich je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer des Erhitzens, mehrere wohl charakterisirte Zersetzungsproducte, worunter Cyanursäure und Cyansäure.

1) Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien zersetzen den Harnstoff unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak: $C_2H_4N_2O_2 + 4HO = (NH_4O)_2C_2O_4$.

2) Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässerige Harnstofflösung, wenn derselben organische, fäulnissfähige Substanzen: Gährungserreger, zugesetzt werden, und derselbe Vorgang findet bei der Fäulniss des Harns unter dem Einflusse des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (und vielleicht auch der stickstoffhaltigen Extractivstoffe) statt (Harngährung).

3) Wird Harnstoff mit salpetriger Säure zusammengebracht, so zerfällt er in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure ($C_2H_4N_2O_2 + 2NO_3 = C_2O_4 + 4N + 4HO$). Hierauf gründet sich eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs.

4) Chlor zerlegt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure.

5) Brom und unterbromigsaures Natron wirken ähnlich.

6) Setzt man zu einer wässerigen Harnstofflösung salpetersaures Silberoxyd und erwärmt, so scheidet sich ein weisser, in kochendem Wasser etwas löslicher Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd aus; die Lösung enthält salpetersaures Ammoniak.

Der Harnstoff verbindet sich mit Basen, mit Säuren und mit Salzen.

Unter seinen Verbindungen sind zu erwähnen:

1) Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Man erhält dabei die Verbindungen:

$$C_2H_4N_2O_2,\ 2HgO, NO_5$$
$$C_2H_4N_2O_2,\ 3HgO, NO_5$$
$$C_2H_4N_2O_2,\ 4HgO, NO_5$$

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt, und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so erhält man Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Fährt man aber mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron so lange fort, wie noch etwas gefällt wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron der Niederschlag eine gelbe Färbung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. In dieser Periode ist aller Harnstoff gefällt und der Niederschlag enthält 1 Aeq. Harnstoff auf 4 Aeq. Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode der Harnstoffbestimmung.

Durch Sublimatlösung wird der Harnstoff nicht gefällt. Enthält daher eine Harnstofflösung Chlorverbindungen der Alkalien, so entsteht in der Lösung anfänglich durch salpetersaures Quecksilberoxyd kein Niederschlag, weil sich das salpetersaure Quecksilberoxyd mit dem Chloralkali in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base, und in Sublimat

umsetzt; sowie aber das Chloralkali vollständig zersetzt ist, entsteht ein Niederschlag. Hierauf gründet sich eine Methode der Kochsalzbestimmung im Harne.

Von den Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren sind besonders wichtig der salpetersaure, der oxalsaure und der phosphorsaure Harnstoff.

2) Salpetersaurer Harnstoff ($C_2 H_4 N_2 O_2 + NO_6 H$) wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte, reine Salpetersäure gesetzt und das Gemisch abgekühlt wird. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen, glänzenden Blättchen oder Schuppen, bei langsamer Ausscheidung auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Unter dem Mikroskope zeigen sich beim Zusammentreten von Harnstoff und Salpetersäure zuerst stumpfe Rhombenoctaëder, deren spitzere Winkel constant = 82° sind; aus diesen entwickeln sich rhombische und hexagonale Tafeln, deren gegenüberstehende spitze Winkel ebenfalls 82° betragen. Diese Krystalle sind entweder einzeln, oder in gleichsam übereinandergeschobenen Massen zu sehen. Sehr gute Abbildungen von den mikroskopischen Krystallisationen des salpetersauren Harnstoffs geben Robin und Verdeil in ihrem trefflichen Atlasse. Vgl. Pl. XXX, Fig. 6 (übereinandergeschobene Massen) und Fig. 5 (rhombische und hexagonale Tafeln), und Pl. XXXI, Fig. 1 (unentwickeltere Formen). — Vgl. auch Funke's Atl. Taf. III. Fig. 2. — Der salpetersaure Harnstoff ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist, am wenigsten löslich in salpetersäurehaltigem Weingeist. Bei der Auflösung des salpetersauren Harnstoffs findet Temperaturerniedrigung statt. Seine wässerige Lösung efflorescirt stark, schmeckt sauer und röthet blaues Lackmuspapier. Seine verdünnte wässerige Lösung wird durch Kochen in Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak, Stickstoffoxydul und Wasser zerlegt. Auf dem Platinbleche schnell erhitzt, verpufft er. Bis nahe auf 100° C. erhitzt, beginnt er sich bereits zu zersetzen. Oxalsäure schlägt aus concentrirten Lösungen von salpetersaurem Harnstoff oxalsauren Harnstoff nieder.

3) Oxalsaurer Harnstoff ($2 C_2 H_4 N_2 O_2, C_4 H_2 O_8$) bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vermischung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen in concentrirtem Zustande. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. Unter dem Mikroskope zeigt der oxalsaure Harnstoff zuweilen ähnliche Formen wie der salpetersaure Harnstoff, doch sind dann die Winkelverhältnisse verschieden. Die mikroskopischen Krystallformen des oxalsauren Harnstoffs sind übrigens so mannigfaltig, dass sie sich zur sicheren Erkennung des Harnstoffs nicht so gut eignen, wie jene des salpetersauren Harnstoffs.

Vgl. Funke's Atl. Taf. III, Fig. 3. Robin und Verdeil Pl. XXXI, Fig. 2, Pl. XXXII, Fig. 1 und 2 (eine vollständige Zusammenstellung der gewöhnlicheren Formen des oxalsauren Harnstoffs).

Der oxalsaure Harnstoff ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem

leichter löslich. Von Alkohol bedarf er 62,5 Theile zur Lösung. Aus der wässerigen Lösung wird das Salz durch Oxalsäure niedergeschlagen. Der oxalsaure Harnstoff schmeckt sauer, und zersetzt sich beim Erhitzen in kohlensaures Ammoniak und Cyanursäure.

4) Phosphorsaurer Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2, 3HO, PO_5$, krystallisirt in grossen, glänzenden, rhombischen, sehr leicht löslichen Krystallen und wird erhalten durch Abdampfen der gemischten Lösungen von Phosphorsäure und Harnstoff zur Krystallisation, sowie beim Verdunsten des Schweineharns.

Endlich erwähnen wir von den Verbindungen des Harnstoffs noch:

5) Harnstoff-Chlornatrium: $C_2H_4N_2O_2$, $NaCl + 2HO$; scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Aus Menschenharn krystallisirt diese Verbindung zuweilen beim Abdampfen.

Darstellung des Harnstoffs aus dem Harn. Man fällt die im Harn befindliche Phosphorsäure und Schwefelsäure durch eine Mischung von 2 Thln. Aetzbaryt und 1 Thl. salpetersaurem Baryt vollständig aus, filtrirt, dampft ab, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdampft wieder, nimmt mit absolutem Alkohol auf, und lässt krystallisiren. Sind die Krystalle noch gefärbt, so reinigt man sie durch Thierkohle.

Nachweis. Der Ausgangspunkt für den Nachweis des Harnstoffs in thierischen Substanzen bleibt immer die Darstellung des salpetersauren oder oxalsauren Harnstoffs. Ist die vorhandene Menge des Harnstoffs hinreichend, um die erwähnten Verbindungen nicht allein darzustellen, sondern auch in ihren Eigenschaften zu studiren, und wohl gar aus ihnen den reinen Harnstoff zu gewinnen, so bietet die Ermittelung des Harnstoffs keine bedeutenden Schwierigkeiten dar. Handelt es sich dagegen um den Nachweis von sehr geringen Mengen, wie dies beim normalen Blute sowohl, als auch in der Regel beim pathologischen der Fall zu sein pflegt (nur nach Exstirpation der Nieren ist die Menge des Harnstoffs im Blute bedeutender), noch mehr aber bei anderen Se- und Excreten (Galle, Speichel, Schweiss, Transsudate etc.), so wird die Sache ungleich schwieriger, und Täuschung sehr leicht möglich.

Nachweis des Harnstoffs im Blute und anderen serösen Flüssigkeiten. Das frisch gelassene Blut, oder wohl auch das Serum des geronnenen Blutes (so viel als möglich) wird mit der 3- bis 4fachen Menge Alkohols versetzt, wodurch die Albuminate gefällt werden. Das Filtrat wird im Wasserbade abgedunstet, und neuerdings mit absolutem Alkohol extrahirt. Dieser Auszug wird am besten auf einem Uhrglase verdampft und, sollten sich dabei noch fremdartige Stoffe ausscheiden, nochmals mit absolutem Alkohol ausgezogen, im Uhrglase bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und die wässerige Lösung mit Barytwasser ausgefällt (um die Phosphate ausser Spiel zu bringen). Man filtrirt, entfernt aus dem Filtrate den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Aufkochen, filtrirt abermals und

bringt das Filtrat im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups. Dieser Rückstand wird wo möglich in drei, mindestens aber in zwei Theile getheilt. Man bringe nun einen Theil mit Salpetersäure zusammen und kühle stark ab. War die Menge des Harnstoffs nicht zu gering, so wird der salpetersaure Harnstoff dem freien Auge deutlich auskrystallisiren, wo nicht, so muss das Mikroskop entscheiden. Man bringe einen Tropfen auf das Objectgläschen, und lasse etwas verdunsten; ist auch nur eine Spur von Harnstoff zugegen, so werden die charakteristischen Krystallbildungen des salpetersauren Harnstoffs nach kurzer Zeit entstehen. Den zweiten Theil der wässerigen Lösung behandelt man zuerst frei, und dann unter dem Mikroskope in gleicher Weise mit Oxalsäure.

Aus Blutserum und serösen Flüssigkeiten kann man auch die eiweissartigen Bestandtheile nach der Verdünnung mit Wasser durch Kochen, unter Zusatz von etwas Essigsäure coaguliren, das Filtrat eindampfen, mit absolutem Alkohol ausziehen, und wie oben weiter verfahren.

Bei dem Nachweise des Harnstoffs, derselbe mag im Blute oder in anderen thierischen Flüssigkeiten gesucht werden, ist es von grösster Wichtigkeit, die Krystalle des salpetersauren Harnstoffs genau zu studiren, und jedesmal, wo es angeht, ausserdem noch etwas der Krystalle aufzulösen und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu prüfen. Unter Umständen und namentlich bei Gegenwart extractiver Materien, zeigen nämlich salpetersaure Alkalien unter dem Mikroskope den Krystallisationen des salpetersauren Harnstoffs täuschend ähnliche Formen. Entsteht ein Zweifel, ob man es mit salpetersaurem Harnstoff, oder mit durch den Zusatz von Salpetersäure erzeugten salpetersauren Alkalien zu thun hat, so nehme man etwas der möglichst gereinigten Krystalle auf Platinblech und erhitze; bestanden sie aus salpetersauren Alkalien, so werden sie schmelzen, verpuffen und einen weissen geschmolzenen, und bei Gegenwart anderer organischer Materien geröthetes Lackmuspapier bläuenden, mit Säuren brausenden Rückstand hinterlassen, in welchem durch die gewöhnlichen Reagentien neben Salpetersäure zugleich Kali oder Natron nachgewiesen werden können. Auch mikrochemisch kann die Unterscheidung geschehen, indem man einen Krystall auf dem Objectträger einäschert, und mit den geeigneten Reagentien weiter prüft. — Bestanden die Krystalle dagegen aus salpetersaurem Harnstoff, so werden sie sich ohne Rückstand, oder wenn sie nicht vollkommen rein waren, mit Hinterlassung eines sehr unbedeutenden Rückstandes verflüchtigen. Zur mikroskopischen Prüfung kann man auch einen Tropfen der concentrirten wässerigen Lösung, auf dem Objectgläschen mit Salpetersäure versetzen und verdunsten lassen.

§. 107.

Xanthin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 39,47, Wasserstoff 2,63, Stickstoff 36,84, Sauerstoff 21,06.

Formel: $C_{10} H_4 N_4 O_4$.

Vorkommen: Bestandtheil gewisser seltener Harnsteine, in geringer Menge ausserdem aufgefunden im Harne und in zahlreichen drüsigen Organen, im Gehirn, im Fleische der Säugethiere und Fische.

Rein dargestellt bildet es eine blassgelbe, harte Masse, welche durch Reiben wachsglänzend wird. Das Xanthin wird beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt. In kaltem Wasser ist es kaum, in kochendem, wenngleich schwierig löslich, in Alkohol und Aether ist es so gut wie unlöslich. Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Xanthin in Gestalt einer sich abblätternden Haut.

1) In Salpetersäure löst sich das Xanthin beim Erwärmen ohne Gasentwickelung auf; wird die Lösung abgedampft, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, aber beim Erhitzen eine violettrothe Farbe annimmt.

2) Auch in Schwefelsäure und Salzsäure löst sich das Xanthin, in letzterer jedoch schwierig. Die Lösung in concentrirter Salzsäure, heiss bereitet, setzt beim Erkalten mikroskopische Krystalle von salzsaurem Xanthin ab (sechsseitige Tafeln oder auch wohl Kugelformen). In Alkalien ist das Xanthin ebenfalls löslich, wird aber durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt.

3) Sublimatlösung erzeugt in kalt gesättigten, wässerigen Xanthinlösungen einen weissen Niederschlag. Essigsaures Kupferoxyd fällt wässerige Xanthinlösungen nicht; kocht man aber die Flüssigkeit, so scheiden sich gelbgrüne Flocken ab.

4) In einer ammoniakalischen Lösung des Xanthins geben Chlorzink, Chlorcadmium und essigsaures Bleioxyd Niederschläge.

5) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt darin ebenfalls einen gallertigen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag von Xanthinsilberoxyd.

6) In der salpetersauren Lösung des Xanthins bewirkt salpetersaures Silberoxyd einen flockigen Niederschlag von salpetersaurem Xanthinsilberoxyd. Derselbe löst sich beim Kochen auf, fällt aber aus der Lösung allmählich wieder heraus. Unter dem Mikroskope stellt derselbe, nach raschem Erkalten ausgeschieden, haarfeine Krystallnadeln dar, wenn er sich aber langsam ausgeschieden hat, wawellitförmige Krystallaggregate.

Bei der Behandlung mit Wasser erleidet das salpetersaure Xanthinsilberoxyd allmählig Zersetzung.

Nachweis. Die Ermittelung des Xanthins in Harnsteinen bietet um so weniger Schwierigkeiten dar, als die so seltenen Xanthinsteine meist ausschliesslich aus diesem Körper bestehen. Man löst den Stein in Kalilauge, fällt das Xanthin aus der Kalilösung durch Salzsäure aus, und prüft den erhaltenen Niederschlag in oben angegebener Weise. Soll Xanthin dagegen im Harne nachgewiesen werden, so sind davon sehr grosse Mengen nöthig (nicht unter 200 Pfd.), da nur sehr wenig Xanthin im normalen Harne vorkommt. Man verfährt dann wie folgt:

Der Harn wird bis auf $^1/_6$ bis $^1/_8$ seines ursprünglichen Volumens verdampft und sodann mit Barytwasser ausgefällt. Der Niederschlag von schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt wird auf ein Filter geworfen, das Filtrat bis zum Auskrystallisiren der Salze weiter verdunstet; die anschiessenden Salze werden beseitigt. Die Mutterlauge verdünnt man stark mit Wasser, setzt eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd hinzu und erhitzt zum Kochen. Es bildet sich bald ein schmutzigbrauner Niederschlag; derselbe wird, wenn eine weitere Vermehrung desselben nicht mehr stattfindet, mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man löst ihn sodann in warmer Salpetersäure und fällt die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, löst ihn in kochender, verdünnter Salpetersäure, filtrirt von etwa zurückbleibenden Flocken von Chlorsilber ab, und stellt das Filtrat zum Krystallisiren hin. Hat sich die Silberverbindung abgeschieden, so digerirt man sie zur Entfernung der freien Salpetersäure mit ammoniakalischer Silberlösung, suspendirt sie hierauf in Wasser, erhitzt zum Kochen und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Das Filtrat setzt nach dem Concentriren Flocken von unreinem Xanthin ab, und allmählich setzt sich die ganze Menge desselben ab. Zur Reinigung löst man es in starker Salzsäure, entfärbt durch Thierkohle, verdunstet das Filtrat zur Trockne, dampft über dem Rückstande wiederholt Ammoniak ab, zieht den gebildeten Salmiak durch Wasser aus, und erhält nun reines Xanthin (Neubauer). Aus 600 Pfd. Harn erhielt Neubauer auf diese Weise 1 Grm. Xanthin.

Wie man das Xanthin aus parenchymatösen Säften, den Muskeln, verschiedenen Drüsen etc. erhält, wird weiter unten angegeben.

§. 108.

Hypoxanthin. Sarkin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 44,257, Wasserstoff 3,219, Stickstoff 40,820, Sauerstoff 11,704.

Formel: $C_{10}H_4N_4O_2$.

Vorkommen: Im Fleische und Herzmuskel verschiedener Thiere, in verschiedenen Drüsen, Milz, Leber, Pankreas, Thymus, im Gehirn (?), in der menschlichen Leber, namentlich bei gelber Leberatrophie.

Farblose mikroskopische Krystallnadeln, aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken sich absetzend; bei raschem Abdampfen bleibt es in der Form sich abblätternder Schuppen zurück. Ist dem Xanthin überhaupt sehr ähnlich. Zersetzt sich, wenn über 150° C. erhitzt. In kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leichter löslich, wenig löslich in Alkohol.

1) Das Hypoxanthin löst sich in Säuren und Alkalien ohne Zersetzung auf. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Kohlensäure und durch Essigsäure gefällt.

2) Fügt man zu einer ammoniakalischen Lösung von Hypoxanthin salpetersaures Silberoxyd, so fällt Hypoxanthinsilberoxyd als gallertiger, farbloser Niederschlag; derselbe ist unlöslich in Wasser und überschüssigem Ammoniak, löslich aber, wenngleich schwierig, in kochender Salpetersäure; wird diese Lösung kochendheiss filtrirt, so scheidet sich sofort nach dem Erkalten salpetersaures Hypoxanthinsilberoxyd in farblosen mikroskopischen Krystallen aus. (Auf diesem Verhalten beruht die Trennung des Hypoxanthins vom Xanthin, da die Silberoxydverbindung des letzteren in Salpetersäure ungleich löslicher ist; das salpetersaure Xanthinsilberoxyd scheidet sich daher nur äusserst langsam, zuweilen erst nach tagelangem Stehen aus.)

3) Das Hypoxanthin verbindet sich mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zu sehr krystallisationsfähigen Salzen. Vermischt man eine concentrirte, warme Lösung von salzsaurem Hypoxanthin mit Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle von Hypoxanthinplatinchlorid aus.

Durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird das Hpoxanthin in Xanthin verwandelt.

Sein übriges Verhalten ist jenem des Xanthin sehr ähnlich.

Nachweis: Beruht auf seiner Reindarstellung, und dem vergleichenden Studium seiner Eigenschaften. Zur Darstellung des Hypoxanthins und Xanthins aus Fleisch und Geweben, und zur Trennung dieser beiden so sehr ähnlichen Verbindungen eignet sich vorzugsweise nachstehendes von Neubauer angegebenes Verfahren:

Die wässerigen Extracte (wenn Fleisch genommen wird, sollte man mindestens 1 bis $1^1/_2$ Kilo verwenden) werden durch Aufkochen von Albuminaten befreit, sodann die klaren Filtrate mit Bleiessig ausgefällt, wobei jeder Ueberschuss möglichst zu vermeiden ist. Man filtrirt rasch, wäscht den Niederschlag ein- bis zweimal aus, reinigt Filtrat und Waschwasser, fällt Spuren überschüssigen Bleies durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, verdunstet im Wasserbade bis auf ein kleines Volumen und lässt einige Zeit stehen, wobei vorhandenes Kreatin (s. u.) auskrystallisirt. Man filtrirt das Kreatin ab, wäscht es einige Male mit Alkohol nach, vereinigt den zum Auswaschen benutzten Alkohol mit der Mutterlauge, verdunstet auf dem Wasserbade zur Verjagung des Alkohols, und verdünnt nun die Flüssigkeit zum Gesammtvolumen von

etwa 150 bis 200 CC. Man setzt nun Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, und fällt mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Den flockigen Niederschlag lässt man absetzen, wäscht ihn einige Male mit ammoniakhaltigem Wasser durch Decantation aus, bringt ihn auf das Filter, wäscht vollständig aus, und kocht ihn mit Salpetersäure von 1,1 specif. Gew. in einem Kölbchen, bis sich auf etwaige bleibende Flocken von Chlorsilber Alles gelöst hat. Man lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit in ein Becherglas; nach sechsstündigem Stehen behandelt man das inzwischen auskrystallisirte salpetersaure Hypoxanthinsilberoxyd zur Entfernung der freien Salpetersäure mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, zersetzt es, in kochendem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelsilber ab, und verdunstet das Filtrat, wobei man das Hypoxanthin rein erhält.

Zur Gewinnung des Xanthins versetzt man die salpetersaure Mutterlauge von der Krystallisation des salpetersauren Hypoxanthinsilberoxyds mit überschüssigem Ammoniak; der flockige Niederschlag von Xanthinsilberoxyd wird ausgewaschen, in kochendem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und liefert vom Schwefelsilber abfiltrirt, beim Verdunsten reines Xanthin.

Eine Verwechslung des Hypoxanthins wäre höchstens mit Xanthin und Guanin möglich. Xanthin und Hypoxanthin unterscheiden sich leicht durch die verschiedene Löslichkeit ihrer bezüglichen Doppelverbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd (s. oben). Da sich aber Guanin in der salpetersauren Lösung gegen salpetersaures Silberoxyd ganz ähnlich verhält wie Hypoxanthin, so kann zur Unterscheidung nur die völlige Unlöslichkeit des Guanins in Wasser, die Leichtlöslichkeit desselben in Salzsäure, und das Verhalten beim Erwärmen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, in letzter Instanz aber die Elementaranalyse dienen.

§. 109.

Guanin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 39,73, Wasserstoff 3,31, Stickstoff 46,36, Sauerstoff 10,60.

Formel: $C_{10} H_5 N_5 O_2$.

Vorkommen: Bestandtheil des Guano (Vogelexcremente von Seevögeln); weiterhin aufgefunden: in den Excrementen der Spinnen, im Pankreas und der Leber, in den irisirenden Massen aus den Schuppen und Schwimmblasen von Fischen.

Gereinigt stellt das Guanin eine gelblich-weisse, leicht zu pulvernde geruch- und geschmacklose Masse dar, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, dagegen löslich in Säuren und ätzenden Alkalien ist.

Mit Säuren vereinigt sich das Guanin zu schön krystallisirten, löslichen Salzen, und geht eine Doppelverbindung mit Platinchlorid ein. Es kann über 200° C. erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, verbrennt aber, stärker erhitzt vollständig unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe.

1) Wird Guanin mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst es sich ohne Gasentwickelung auf; nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. Der nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibende Rückstand enthält Xanthin und einen gelben Nitrokörper. — In der alkalischen Lösung dieses Rückstandes erzeugt Salmiak einen gelben, Kohlensäure einen weissen Niederschlag, unterchlorigsaures Natron entfärbt die Lösung, nachdem kurz vorher eine grünliche Färbung eingetreten ist. Nach einiger Zeit entsteht in der entfärbten Lösung ein weisslicher Niederschlag.

2) Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird das Guanin in Harnstoff, Oxalsäure und Oxyguanin verwandelt.

3) Durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird es in Kohlensäure, Parabansäure und eine starke, in Wasser und Alkohol lösliche Base: Guanidin, zerlegt.

Von Verbindungen des Guanins erwähnen wir nachstehende:

1) Einfach salzsaures Guanin $= 3\,(C_{10}H_5N_5O_2 + ClH) + 7$ aq., wird erhalten, wenn Guanin in kochender Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Wasser verdünnt wird; das salzsaure Guanin scheidet sich dann in gelben feinen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskope gewöhnlich sternförmige Gruppirung zeigen. Vgl. Funke's Atlas Taf. III, Fig. 5. Ueber 200° C. erhitzt, verliert dieses Salz alle Salzsäure, und reines Guanin bleibt zurück.

Leitet man über Guanin salzsaures Gas, so erhält man die Verbindung $C_{10}H_5N_5O_2 + 2\,ClH$, welche mit Platinchlorid eine in pomeranzengelben Krystallen anschiessende Doppelverbindung giebt $(C_{10}H_5N_5O_2\,HCl) + PtCl + 4$ aq.), welche in heissem Wasser löslich ist, und nach dem Verbrennen 34,9 Proc. Platin hinterlässt.

2) Salpetersaures Guanin kann je nach der Menge und Stärke der angewandten Säure in mehreren Verhältnissen erhalten werden. Sämmtliche salpetersauren Verbindungen verwittern in freier Luft, und verlieren etwas Säure; sie sind im Wasser ungemein leicht löslich. Das salpetersaure Salz mit dem niedrigsten Säuregehalt erscheint unter dem Mikroskope in Gestalt haarfeiner, concentrisch-gruppirter und in einander verfilzter Nadeln. Die salpetersaure Verbindung mit dem höchsten Säuregehalt dagegen bildet solide, kurze Prismen, oder auch wohl sechsseitige Plättchen.

3) Versetzt man die salpetersaure Lösung des Guanins mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt salpetersaures Guaninsilberoxyd heraus, welches in kalter Salpetersäure fast unlöslich, in kochender schwer

löslich ist und sich beim Erkalten der kochendheiss bereiteten Lösung sofort in feinen Krystallnadeln ausscheidet.

Auch Verbindungen des Guanins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure sind dargestellt. Durch Vermischung des schwefelsauren Salzes mit viel Wasser wird das Guanin als Hydrat gefällt. Aus der salzsauren Lösung wird das Guanin durch Ammoniak als solches gefällt.

Nachweis. Im Guano weist man selbes am besten wie folgt nach: Guano wird mit dünner Kalkmilch so lange gekocht, bis die Masse eine grüngelbe Färbung angenommen hat, hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Nach einigen Stunden haben sich salzsaures Guanin und Harnsäure ausgeschieden. Dieser Absatz wird nun mit kochender Salzsäure behandelt, welche das salzsaure Guanin löst, den grössten Theil der Harnsäure aber ungelöst lässt. Es wird abermals filtrirt, worauf sich dann im Filtrate nach dem Erkalten salzsaures Guanin in Krystallen ausscheidet. Diese Krystalle werden gelöst, und aus der Lösung das Guanin durch Ammoniak gefällt. Auch durch directes Ausziehen des Guano mit Salzsäure kann man das Guanin darstellen.

Die sichere Erkennung des Guanin gründet sich immer auf die Darstellung seiner salzsauren und salpetersauren Verbindung. Zu diesem Behufe kann man die fragliche Substanz entweder mit Kalkmilch, oder auch wohl direct mit kochender Salzsäure ausziehen, und im ersten Falle durch Versetzen des Filtrats mit Salzsäure, im zweiten durch Verdünnung mit Wasser das salzsaure Salz, und aus diesem durch Ammoniak das reine Guanin darstellen. Hat man Grund auf die gleichzeitige Gegenwart von Harnsäure zu schliessen, so muss der durch Salzsäure, im Filtrate der mit Kalkmilch behandelten Substanz, entstandene Niederschlag mit Salzsäure gekocht werden, wodurch die Harnsäure ungelöst zurückbleibt. Hat man Material genug, so kann man die Platindoppelverbindung dadurch darstellen, dass man einer heissgesättigten Lösung von Guanin in Salzsäure einen Ueberschuss von heisser concentrirter Platinlösung zusetzt, und das Gemisch bei Siedhitze bis zur Hälfte eindampft. Die salpetersauren Verbindungen erhält man durch Behandlung der Substanz mit mässig concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme.

Die Reaction mit Salpetersäure (citronengelber Rückstand) und das Verhalten der alkalischen Lösung dieses Rückstandes gegen Salmiak, Kohlensäure und unterchlorigsaures Natron sind trügerisch, da Xanthin und eiweissartige Körper ähnliche Erscheinungen darbieten. Diese Reactionen können nur zu weiterer Bestätigung dienen, wenn das Verhalten gegen Salzsäure und Salpetersäure bereits festgestellt ist.

Gewissheit in letzter Instanz giebt die Elementaranalyse des rein dargestellten Guanin.

§. 110.

Allantoin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 30,38, Wasserstoff 3,80, Stickstoff 35,44, Sauerstoff 30,38.

Formel: $C_8 H_6 N_4 O_6$.

Vorkommen: in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Harne noch gesäugter Kälber, im Hundeharne bei Respirationsstörungen, im Harne neugeborener Kinder, im menschlichen Harne nach Gerbsäuregebrauche (?).

Das Allantoin bildet wasserhelle, glasglänzende, farblose, prismatische Krystalle mit rhomboëdrischer Grundform; dieselben sind geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in 160 Thln. kalten Wassers, leichter in heissem löslich, löslich in heissem Alkohol, daraus aber beim Erkalten krystallisirend, unlöslich in Aether. Auch in Lösungen von kohlensauren und ätzenden Alkalien wird es beim Erwärmen aufgelöst, und krystallisirt daraus beim Erkalten unverändert wieder. Beim Erhitzen verbrennt es ohne Rückstand.

Bezüglich der mikroskopischen Krystallform des Allantoins vgl. Funke's Atlas Taf. III, Fig. 4.

1) Concentrirte Alkalien zersetzen das Allantoin unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Ammoniak.

2) Kochende Salpetersäure zerlegt es in Harnstoff und Allantoinsäure.

3) Kochende concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Kohlensäure und Kohlenoxyd und liefert schwefelsaures Ammoniak.

4) Wird zu einer kochend gesättigten Lösung von Allantoin salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak hinzugefügt, so fällt eine Verbindung von Allantoin mit Silberoxyd in weissen Flocken zu Boden, welche, mikroskopisch untersucht, aus klaren, vollkommen sphärischen Kugeln bestehen. Das Allantoin wird aus seinen Lösungen nicht durch Sublimat, wohl aber, wie der Harnstoff, durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt. Wie der Harnstoff verbindet es sich mit Quecksilberoxyd in mehreren Verhältnissen.

Auch mit Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Zinkoxyd ist das Allantoin direct verbindbar. Die Verbindungen krystallisiren.

5) Eine Lösung von Allantoin mit Hefe versetzt und bei 30° C. stehen gelassen, zersetzt sich unter Bildung von Harnstoff, oxal- und kohlensaurem Ammoniak, und einer wahrscheinlich neuen, noch nicht näher studirten Säure.

Nachweis. Aus dem Harne junger Kälber wird das Allantoin in nachstehender Weise erhalten: Derselbe wird im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz verdunstet, und mehrere Tage lang stehen gelassen. Die

während dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, und dann mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt; man setzt etwas Blutkohle zu, erhitzt damit noch einige Zeit, filtrirt siedendheiss, und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure, um die Abscheidung gleichzeitig aufgelöster, phosphorsaurer Magnesia zu verhindern. Beim Erkalten krystallisirt das Allantoin in dünnen, büschelförmig verwachsenen Krystallen, die sehr selten deutlich erkennbare Endflächen zeigen. Wird das Allantoin aber an Silberoxyd gebunden und davon durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff getrennt, so krystallisirt es in regelmässigen, wohlausgebildeten, grossen Prismen.

Die Elementaranalyse des rein dargestellten Körpers, oder die Analyse seiner Silberverbindung sind durchaus nöthig, will man das Allantoin mit voller Sicherheit nachweisen, da sein Verhalten im Allgemeinen nicht Charakteristisches genug besitzt, um auf selbes gestützt, einen positiven Schluss zu gründen.

§. 111.

Alloxan.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 33,80, Wasserstoff 1,41, Stickstoff 19,72, Sauerstoff 45,07.

Formel: $C_8 H_2 N_2 O_8$.

Vorkommen: Dieses Oxydationsproduct der Harnsäure wurde einmal in diarrhoischem Darmschleime aufgefunden, und seine Gegenwart im Harne eines Herzkranken wahrscheinlich gemacht.

Das Alloxan krystallisirt aus warm bereiteten, wässerigen Lösungen beim Erkalten mit 8 Aeq. Krystallwasser in grossen, farblosen, wasserhellen Rhombenoctaëdern, aus kalt bereiteten mit 2 Aeq. Krystallwasser in kleinen Krystallen. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt stechend, sie färbt die Haut dauernd roth, und ertheilt ihr einen widrigen Geruch.

Das Alloxan wird an der Luft allmälich roth, es ist nichtflüchtig und verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand. Wird es in einer trockenen Proberöhre vorsichtig erhitzt, so färbt es sich bald dunkler, und es zeigt sich eine kleine Menge eines weissen, mehligen, nach unten zu rothen Sublimats.

1) Werden die gesättigten wässerigen Lösungen des Alloxans gekocht, so findet Zersetzung statt; es entwickelt sich Kohlensäure, Parabansäure bleibt gelöst, und Alloxantin scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Krystallen aus. Setzt man zur gekochten Lösung Barytwasser, so bildet sich ein tiefviolett gefärbter Niederschlag, der bei abermaligem Kochen farblos wird.

Eine ähnliche Zersetzung erleiden wässerige Alloxanlösungen bei längerem Stehen.

2) Wird eine kalt gesättigte Alloxanlösung mit so viel schwefliger Säure vermischt, dass die Flüssigkeit deutlich darnach riecht, hierauf Ammoniak hinzugesetzt und gekocht, so scheidet sich beim Erkalten thionursaures Ammoniak in Krystallen ab.

3) Concentrirte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure führen Alloxan in Kohlensäure und Alloxantin über.

4) Wässerige Alkalien führen es zunächst in Alloxansäure über, bei fortgesetzter Einwirkung in Harnstoff und Mesoxalsäure.

5) In kaustischem Ammoniak löst sich das Alloxan beim Erwärmen; die Lösung nimmt eine gelbe Farbe an und gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte von mykomelinsaurem Ammoniak.

6) Fügt man zu einer Probe einer wässerigen Lösung von Alloxan einen Tropfen Blausäure und hierauf Ammoniak, so bildet sich bei nicht zu geringer Menge des Alloxans sogleich, in verdünnten Lösungen nach einigem Stehen ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Oxaluramid. Reiben der Wände der Proberöhre mit einem Glasstabe befördert die Ausscheidung des Niederschlages sehr. Durch diese sehr empfindliche und charakteristische Reaction können sehr geringe Mengen von Alloxan erkannt werden.

7) Zinnchlorür fällt aus den Lösungen des Alloxans sofort Alloxantin in Krystallen. Aehnlich wirkt Zink und Salzsäure.

8) Leitet man in die Lösung des Alloxans Schwefelwasserstoff, so trübt sich die Flüssigkeit milchig durch Ausscheidung von Schwefel, und giebt dann mit Barytwasser einen violettblauen Niederschlag. Bei längerem Stehen scheiden sich Krystalle von Alloxantin ab.

9) Tröpfelt man wässerige Alloxanlösung in eine kochende Lösung von Bleizucker, so erhält man einen flockigen, bald aber zu einem Krystallmehl sich zusammensetzenden Niederschlag von mesoxalsaurem Bleioxyd, während Harnstoff gelöst bleibt. Giesst man umgekehrt Bleizuckerlösung in die Alloxanlösung, so erhält man einen geringfügigen rosenrothen Niederschlag; Weingeistzusatz vermehrt seine Menge.

10) Löst man Alloxan in einer warmen Lösung von saurem schwefligsaurem Kali, so scheiden sich beim Erkalten grosse Krystalle von saurem schwefligsaurem Alloxankali ab.

11) Eisenoxydulsalze erzeugen in Alloxanlösungen eine tief indigblaue Färbung.

Oxydirende Agentien verwandeln das Alloxan in Parabansäure und Harnstoff; verdünnte Salpetersäure liefert zunächst Parabansäure; Bleisuperoxyd verwandelt es in Kohlensäure und Harnstoff.

Nachweis: Gründet sich auf die oben angegebenen, sehr prägnanten Reactionen, von denen die mit Blausäure und Ammoniak die empfindlichste ist. An die Reindarstellung des Alloxans aus thierischen Untersuchungsobjecten dürfte bei seiner ausserordentlichen Zersetzbarkeit und

den voraussichtlich vorhandenen geringen Mengen nicht zu denken sein. Liebig erhielt eine zur Anstellung der Reactionen geeignete Flüssigkeit durch Dialyse des mit Wasser verdünnten Darmschleims. Die purpurrothe Färbung, welche Alloxan allmälich an der Luft annimmt und die gleiche Färbung, welche Alloxantin, das aus Alloxan so leicht entsteht, bei Gegenwart von freiem Ammoniak annimmt, können als Fingerzeige dienen.

§. 112.

Kreatin.

Procentische Zusammensetzung (krystallisirt): Kohlenstoff 32,22, Wasserstoff 7,38, Stickstoff 28,19, Sauerstoff 32,21.

Formel: $C_8H_9N_3O_4 + 2HO$.

Vorkommen: Im Safte der gestreiften und glatten Muskeln aller Thierclassen, ausserdem im Safte der contractilen Faserzellen, im Blute, in der Amniosflüssigkeit, im Gehirne, im Gewebe des schwangeren Uterus, im Hundeharne, auch im Menschenharne aufgefunden; im Harne wohl erst durch Zersetzung aus Kreatinin entstanden.

Rein dargestellt, bildet das Kreatin farblose, vollkommen durchsichtige, stark glänzende Krystalle, welche dem klinorhombischen Systeme angehören. Gewöhnlich sind es Gruppen, deren Habitus ganz an den des Bleizuckers erinnert. Bei 100° C. werden sie undurchsichtig, matt, und verlieren ihr Krystallwasser (2 Aeq.).

Eine vollständige Zusammenstellung der mikroskopischen Krystallformen des Kreatins findet sich bei

Robin und Verdeil: Atl. Pl. XXII, Fig. 2. 3, Pl. XXIII, Fig. 1. 2, Pl. XXIV, Fig. 1. 2, Pl. XXVI, Fig. 1. 2. 3, Pl. XXVII, Fig. 2.

Vgl. ausserdem Funke's Atl. Taf. IV, Fig. 4.

Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten fällt es aus der gesättigten Lösung in feinen Nadeln, aus der verdünnten allmälich in grossen Krystallen nieder. In Alkohol ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber darin um so leichter auf, je wasserhaltiger er ist; in Aether ist es unlöslich. Die wässerige Lösung besitzt keine Wirkung auf Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter, und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. Seine wässerigen Lösungen gehen bei längerem Erwärmen in Kreatinin über. Mit Säuren verbindet sich das Kreatin zu krystallisirbaren, leicht löslichen, leicht zersetzbaren Verbindungen.

1) Wird Kreatin mit Aetzbaryt längere Zeit gekocht, so zerfällt es in Harnstoff und in Sarkosin; bei noch längerer Einwirkung des Baryts zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak.

2) Mit starken Säuren erhitzt, verwandelt es sich unter Abgabe von 4 Aeq. Wasser in Kreatinin: $C_8H_{11}N_3O_6 - 4HO = C_8H_7N_3O_2$.

3) Eine Lösung von Chlorzink fällt reine Kreatinlösungen nicht.

4) Wird eine Kreatinlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, so scheidet sich unter Kohlensäureentwickelung metallisches Quecksilber aus, in der Lösung ist oxalsaures Methyluramin enthalten.

Von Bleisuperoxyd wird das Kreatin gar nicht, von übermangansaurem Kali nur sehr langsam zersetzt.

Nachweis. Aus Fleisch gewinnt man das Kreatin am besten nach folgender von Städeler angegebenen Methode: Fein zerhacktes und mit grobem Glaspulver zerriebenes Fleisch (nicht weniger wie 8 bis 12 Kilo, wenn Ochsenfleisch verwendet wird) wird mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Weingeist angerührt, im Wasserbade gelinde erwärmt, und hierauf in einer Presse tüchtig ausgepresst. Von der erhaltenen Flüssigkeit wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand, nöthigenfalls mit Wasser verdünnt und filtrirt, mit Bleiessig ausgefällt, wobei ein Ueberschuss des letzteren sorgfältig zu vermeiden ist. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, und verdunstet das Filtrat im Wasserbade sehr vorsichtig in einer möglichst flachen Schale zur Consistenz eines dünnen Syrups. Man überlässt dann die Flüssigkeit der Krystallisation. Das zuweilen erst nach längerer Zeit sich ausscheidende Kreatin reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser. Nächst dem Hühnerfleische giebt das Fleisch des Wildes die beste Ausbeute.

Die Darstellung des Kreatins aus Harn wird beim nachfolgenden Kreatinin besprochen werden.

Sicherheit in letzter Instanz über die Identität des Kreatins liefert nur die Elementaranalyse, und die Ueberführung desselben in Kreatinin.

§. 113.

Kreatinin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 42,48, Wasserstoff 6,19, Stickstoff 37,17, Sauerstoff 14,16.

Formel: $C_8 H_7 N_3 O_2$.

Vorkommen: Constanter Normalbestandtheil des Harns des Menschen, Hundes, Pferdes und Kalbes. Seine Auffindung im Muskelsafte, im Blute und in der Amniosflüssigkeit ist vielleicht auf ursprünglich vorhandenes Kreatin zurückzuführen.

Das Kreatinin stellt farblose glänzende Prismen dar, welche dem monoklinometrischen Systeme angehören. Eine vollständige Zusammenstellung der mikroskopischen Krystallformen des Kreatinins geben

Robin und Verdeil: Atl. Pl. XXVI, Fig. 3, Pl. XXVII, Fig. 1 u. 2, Pl. XXVIII, Fig. 1, 2 u. 3, Pl. XXIX, Fig. 1 u. 2.

Vgl. ausserdem Funke's Atl. Taf. IV, Fig. 5 u. 6.

Das Kreatinin ist in Wasser löslich, leichter jedoch in heissem; die

wässerige Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier, bräunt Curcuma, und schmeckt kaustisch wie verdünntes Ammoniak, ist sonach eine sehr starke organische Base. Es löst sich ferner in siedendem Alkohol, krystallisirt aber aus concentrirten Lösungen beim Erkalten. In Aether ist es sehr wenig löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt es sich, verbrennt völlig und hinterlässt keinen Rückstand.

Die wässerige Lösung des Kreatinins verhält sich wie folgt:

1) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen voluminösen, weissen, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist: eine basische Verbindung von Kreatinin mit salpetersaurem Silberoxyd.

2) Quecksilberchlorid bewirkt eine weisse, käsige Fällung, welche sich in wenigen Minuten in ein Haufwerk von feinen, farblosen Nadeln verwandelt.

3) Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt in verdünnten Kreatininlösungen sogleich keinen Niederschlag, setzt man aber der Mischung tropfenweise kohlensaures Natron bis zu bleibender Trübung zu, so fällt eine Verbindung von salpetersaurem Kreatinin mit Quecksilberoxyd in mikroskopischen Krystallen heraus.

4) Chlorzink in syrupdicker Lösung bringt in wässerigen Kreatininlösungen sogleich einen körnig krystallinischen Niederschlag von Kreatininchlorzink hervor, der die Form von rundlichen, warzenförmigen Körnern zeigt; unter dem Mikroskope findet man sie aus concentrisch gruppirten, sehr feinen Nadeln bestehend.

Vgl. Robin und Verdeil: Atl. Pl. XXVI, Fig. 1.

Funke's Atl. Taf. IV, Fig. 6.

5) Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus, und bildet mit Kupferoxydsalzen schön blaue, krystallisirbare Doppelsalze.

6) Ueberlässt man eine alkalische Lösung von Kreatinin einige Zeit sich selbst, so geht es unter Wasseraufnahme in Kreatin über ($C_8H_7N_3O_2 + 2\,HO = C_8H_9N_3O_4$).

Durch übermangansaures Kali wird das Kreatinin in oxalsaures Methyluramin, Oxalsäure und Wasser zerlegt.

Das Kreatinin verbindet sich mit Säuren zu im Wasser löslichen und gut krystallisirbaren Salzen.

Das schwefelsaure Kreatinin bildet concentrisch gruppirte, durchsichtige, quadratische Tafeln.

Das salzsaure Kreatinin krystallisirt aus Alkohol in kurzen, durchsichtigen Prismen, aus Wasser in breiten Blättern; mit Platinchlorid giebt es eine leicht lösliche, in morgenrothen Säulen krystallisirende Verbindung: $C_8H_7N_3O_2HCl + PtCl_2$. Dieselbe hinterlässt nach dem Verbrennen 30,95 Proc. Platin. Die Lösungen des salzsauren Kreatinins werden durch Chlorzink nicht gefällt. Fügt man aber der Lösung, vor dem Zusatze des Chlorzinks, essigsaures Natron in genügender Menge zu, so erfolgt die Fällung des Kreatininchlorzinks sogleich.

Nachweis: Um das Kreatinin aus dem Harne zu gewinnen, ist die von Neubauer zu diesem Zweck angegebene Methode am geeignetsten: Frischer Menschenharn wird mit etwas Kalkmilch neutralisirt, und so lange mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, wie sich noch phosphorsaurer Kalk abscheidet; die Flüssigkeit filtrirt man, und dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand erschöpft man mit absolutem Alkohol, lässt das alkoholische Filtrat einige Stunden stehen, filtrirt abermals, und versetzt die klare Flüssigkeit mit einer syrupdicken Lösung von neutralem Chlorzink. Nach einiger Zeit scheiden sich die gelben, rundlichen, warzenförmigen Körner des Kreatininchlorzinks aus. Das Ausgeschiedene wird nun mit kaltem Wasser abgewaschen, in kochendem gelöst, und durch Bleioxydhydrat von Zink und Salzsäure befreit. Die filtrirte Lösung entfärbt man mit Blutkohle, dampft zur Trockne ab, und behandelt den Rückstand: ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin, mit kochendem Alkohol, welcher das Kreatinin in Lösung erhält, während das Kreatin zum Theil ungelöst bleibt und sich zum Theil beim Erkalten wieder ausscheidet. Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das Kreatinin rein.

Ist das Kreatinin einmal rein dargestellt, so unterliegt seine Erkennung keinen Schwierigkeiten; es charakterisirt sich hinlänglich durch seine stark basischen Eigenschaften, seine Fähigkeit, mit Metallsalzen Doppelverbindungen, und mit Säuren Salze zu bilden etc. Von dem Kreatin, mit dem es allenfalls verwechselt werden könnte, unterscheidet es sich namentlich durch die stark alkalischen Eigenschaften seiner concentrirten wässerigen Lösung, durch seine Löslichkeit in Alkohol, durch die Krystallform, durch den Mangel an Krystallwasser, endlich die Verbindbarkeit mit Chlorzink. Was die Auffindung dieser organischen Base aber anbetrifft, so gründet sich dieselbe immer auf die Darstellung der Chlorzinkverbindung, und die Zerlegung derselben mit Bleioxydhydrat. Ist das Kreatinin im Harne, oder in anderen Flüssigkeiten zu suchen, die frei von Albuminaten sind, so verfährt man wie oben angegeben. Bei albuminhaltigen Substanzen dagegen ist das Albumin vorher durch Kochen zu coaguliren. Sind die gewonnenen Kreatininmengen zu gering, um entscheidende Versuche damit anstellen zu können, so kann die mikroskopische Untersuchung noch sichere Anhaltspunkte geben.

Da das Kreatinin nur in relativ geringer Menge im Harne und den Muskeln enthalten ist, so müssen zur Darstellung und Aufsuchung desselben grössere Mengen von Material verarbeitet werden. Nach Neubauer reichen jedoch zum qualitativen Nachweise im Harne 200 bis 300 CC. aus.

§. 114.

Leucin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 54,96, Wasserstoff 9,92, Stickstoff 10,68, Sauerstoff 24,44.

Formel: $C_{12}H_{13}NO_4$.

Vorkommen: In vielen Drüsensäften, im Pankreas (besonders reichlich), in der Milz, Thymus, Thyreoidea, den Speicheldrüsen, Lungen, der Leber (besonders bei Leberkrankheiten), in den Nieren, den Lymphdrüsen, im Blute bei Leukämie, bei Leberkrankheiten und bei Typhus, im Harne bei Leberkrankheiten, Typhus und Variola, in den Cholerinedarmausleerungen, in verschiedenen Organen niederer Thiere. Das Leucin ist ein Zersetzungsproduct der Albuminate durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss.

Rein dargestellt, bildet das Leucin perlmutterglänzende, farblose Blätter und Schuppen, welche sich fettig anfühlen, geschmack- und geruchlos, und bei 170° C. ohne Zersetzung in wolligen, dem Zinkoxyd nicht unähnlichen Flocken sublimirbar sind. Stärker erhitzt schmilzt es, und zersetzt sich unter Bildung von Amylamin und Kohlensäure. Unter dem Mikroskope erscheint es unter der Form feiner, concentrisch-gruppirter, zuweilen kugeligen Fetttropfen nicht unähnlicher, namentlich stark lichtbrechende Massen darstellender Nadeln.

Funke's Atl. Taf. IV, Fig. 2.

Robin und Verdeil, Atl. Pl. XLII, Fig. 1 und Pl. XLIII, Fig. 1.

Das Leucin ist in 27 Thln. kalten Wassers und in 625 Thln. Alkohol von 0,82 specif. Gew. löslich, in heissem Wasser und Weingeist viel löslicher, unlöslich in Aether. Aus den kochenden weingeistigen Lösungen fällt es beim Erkalten grösstentheils wieder heraus. Seine Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

1) Die wässerigen Lösungen des Leucins werden durch Metallsalze, wie Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Bleisalze nicht gefällt.

2) Versetzt man aber eine Leucinlösung mit Bleizucker, erhitzt zum Kochen und fügt vorsichtig Ammoniak hinzu, so scheiden sich schillernde Blättchen von Leucinbleioxyd aus.

3) Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen das Leucin, indem sich leicht lösliche krystallisirbare Verbindungen dieser Säuren mit Leucin bilden. Wird eine concentrirte Auflösung von salzsaurem Leucin mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid vermischt, so scheidet sich salzsaures Leucinplatinchlorid in gelben Körnern aus, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol unlöslich sind.

4) Dampft man Leucin mit Salpetersäure auf Platinblech vorsichtig ab, so bleibt ein farbloser Rückstand, der sich beim Erwärmen mit etwas Natronlauge löst, und wie ein Oeltropfen auf dem heissen Platinbleche herumrollt, ohne dasselbe zu benetzen (Scherer).

5) Wird Leucin mit Kalihydrat geschmolzen, so liefert es unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Wasserstoff und Ammoniak, Baldriansäure.

6) Versetzt man eine reine Leucinlösung mit etwas Fleisch oder Albumin, und überlässt das Ganze bei mittlerer Temperatur sich selbst, so erleidet das Leucin Zersetzung.

7) Uebermangansaures Kali führt in alkalischer Lösung Leucin in Valeriansäure, Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak über.

Nachweis: Gründet sich immer auf seine Isolirung, und das Studium seiner Eigenschaften. Von grossem Werthe und sehr charakteristisch sind für die Erkennung die eigenthümlichen Formen, in welchen das noch unreine Leucin unter dem Mikroskope erscheint: rundliche, oder vollkommen runde, stark lichtbrechende, darin den Fettzellen sehr ähnliche Massen, zuweilen radial gestreift. Sehr getreu, nur etwas zu dunkel gehalten, sind die Abbildungen bei Robin und Verdeil (a. a. O.).

Darstellung aus drüsigen Organen. Aus diesen gewinnt man das Leucin, wo es vorhanden ist, gewöhnlich mit gleichzeitig vorhandenem Tyrosin leicht nach folgendem Verfahren. Die noch ganz frischen, passend zerkleinerten, zerhackten oder mit Glasperlen zerquetschten Gewebe werden mit Wasser angerührt und ausgepresst. Aus dem so gewonnenen Extract entfernt man die Albuminate durch Kochen und fällt die klaren Filtrate durch Bleiessig. Man filtrirt vom Bleiniederschlag ab, entbleiet das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Consistenz eines dünnen Syrups, und lässt einige Zeit stehen, wobei sich Leucin und eventuell Tyrosin in gelb gefärbten, warzigen Massen und Krusten abscheiden. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge wird in der Regel noch mehr erhalten. Das so erhaltene Rohproduct reinigt man durch Auflösen in kochendem Weingeist von 60 bis 70° C., wobei vorhandenes Tyrosin ungelöst bleibt, während sich beim Erkalten der kochendheiss filtrirten Flüssigkeit das Leucin ausscheidet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wird es gereinigt, hält aber, auch wenn es ganz weiss ist, noch gern etwas einer schwefelhaltigen Substanz hartnäckig zurück. Von dieser befreit man es am besten, indem man es in verdünnter Kalilauge löst, eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge hinzufügt, und 1/2 Stunde lang im Kochen erhält. Man filtrirt vom eventuell ausgeschiedenen Schwefelblei ab, neutralisirt das Filtrat genau mit verdünnter Schwefelsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, pulvert den Rückstand und kocht ihn mit Weingeist von 60 bis 70° aus. Beim Erkalten des kochendheissen Filtrats scheidet sich das Leucin nun rein aus.

Aus dem Harne erhält man, wo es darin enthalten ist, das Leucin in

ähnlicher Weise, indem man den frisch gelassenen Harn mit Bleiessig ausfällt, und im Uebrigen genau so wie oben verfährt.

Butalanin, $C_{10}H_{11}NO_4$. Im Pankreas wurde einmal neben Leucin diese dem Leucin homologe Amidosäure aufgefunden. Das Butalanin stellt weisse, glänzende, prismatische, mit freiem Auge erkennbare Krystalle dar, schmeckt bitterlich scharf, ist schwieriger löslich in Weingeist wie Leucin, und giebt mit Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen.

§. 115.

Tyrosin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 59,67, Wasserstoff 6,08, Stickstoff 7,73, Sauerstoff 26,52.

Formel: $C_{18}H_{11}NO_6$.

Vorkommen: In einigen Drüsensäften (Milz, Pankreas), in der Leber bei Leberkrankheiten, bei letzteren auch im Blute der Lebervenen und der Pfortader, in der Galle Typhöser, im Auswurfe bei croupöser Bronchialaffection, in den Hautschuppen bei Pellagra, im Harne bei Lebererweichung, in den Organen niederer Thiere, namentlich bei den *Arthropoden* ziemlich häufig. Bildet sich aus den Albuminaten unter denselben Bedingungen wie Leucin, und mit diesem.

Im gereinigten Zustande bildet das Tyrosin eine zusammenhängende, schneeweisse, seidenglänzende Masse, die aus langen über einander gelagerten Nadeln besteht, die selbst wieder aus lauter sternförmig gruppirten Nädelchen gebildet sind. (Mikroskopische Krystallisationen des Tyrosins vergl. bei Funke's Atl. 2. Aufl. Taf. IV, Fig. 3.) Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, ganz leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten unverändert, aber in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand, unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Horn.

1) Wird Tyrosin mit kochender Salpetersäure vorsichtig abgedampft, so bleibt salpetersaures Nitrotyrosin als gelber Rückstand, der durch Kali und Ammoniak tief rothbraun wird. Wird er nach dem Zusatz der letztgenannten Reagentien stärker erhitzt, so nimmt er schwarzbraune Färbung an.

2) Eine Lösung von Tyrosin wird durch neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd in der Siedhitze in gelblich-weissen Flocken gefällt. Setzt man hierauf einige Tropfen rauchender Salpetersäure, mit viel Wasser gemischt, tropfenweise hinzu und erhitzt abermals zum Kochen, so nimmt der Niederschlag eine dunkelrothe Färbung an. Ist die Menge des Ty-

rosins sehr gering, so färbt sich die vorher nur milchig getrübte Flüssigkeit blassrosa, und erst nach einiger Zeit setzen sich dunkelrothe Flocken ab, während die Flüssigkeit farblos wird (L. Meyer).

2) Bringt man etwas Tyrosin auf ein Uhrglas, und benetzt es mit 1 oder 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich mit vorübergehend rother Färbung auf; lässt man dann das Glas eine halbe Stunde lang zugedeckt stehen, verdünnt mit Wasser, sättigt die Säure mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und setzt zu dem Filtrate neutrale Eisenchloridlösung, so zeigt sich sogleich eine sehr reiche violette Färbung. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich und beruht auf der Bildung der Tyrosinschwefelsäure, deren neutrale Salze mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung geben. Sie führt auch wohl den Namen Piria'sche Reaction. Ihre Empfindlichkeit wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von Leucin beeinträchtigt.

Nachweis. Der Nachweis des Tyrosins macht ebenfalls seine Reindarstellung und das Studium seiner Eigenschaften unerlässlich. Man verfährt dabei genau so wie beim Nachweise des Leucins angegeben. Von letzterem trennt man es durch die Behandlung des rohen Leucins mit kochendem Weingeist, worin das Tyrosin unlöslich ist. Den unlöslichen Rückstand löst man in möglichst wenig heissem Wasser, und stellt zur Krystallisation bei Seite. Nach 24 Stunden ist das Tyrosin gewöhnlich auskrystallisirt, und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden. Wo das Tyrosin in überwiegender Menge vorhanden ist, scheidet es sich aus den Auszügen beim Concentriren derselben, seiner Schwerlöslichkeit wegen, vor dem Leucin aus, so namentlich auch aus dem Harne. Unter dem Mikroskope zeigen die Tyrosinausscheidungen die bei Funke (a. a. O.) abgebildeten Formen.

Das Tyrosin, wie man auf dasselbe bei zoochemischen Analysen stossen kann, könnte allenfalls mit dem Leucin verwechselt werden, unterscheidet sich von letzterem aber durch folgende Eigenschaften: es ist nicht sublimirbar, wohl aber das Leucin; es verbrennt mit dem Geruche nach verbrannten Haaren, ist schwerlöslich in Wasser (das Leucin ziemlich leicht), unlöslich in absolutem Alkohol, und erscheint immer in zu einer seidenglänzenden Masse vereinigten, feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich durch ein ausserordentliches Volumen beim Auskrystallisiren aus Wasser, und durch bedeutendes Schwinden beim Trocknen auszeichnen. Gewissheit giebt das mikroskopische und chemische Verhalten.

§. 116.

Cholin. Neurin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 49,59, Wasserstoff 12,40, Stickstoff 11,57, Sauerstoff 26,44 (aus dem Golddoppelsalz berechnet).

Formel: $C_{10}H_{15}NO_4$.

Vorkommen. Mit Sicherheit nachgewiesen in der Rinds- und Schweinegalle, im Gehirn und Eidotter, in letzterem an Lecithin (s. d.) gebunden.

Zerfliesslicher, stark alkalisch reagirender Syrup; zieht aus der Luft Kohlensäure an und geht dabei in kohlensaures Salz über, welches ebenfalls stark alkalisch reagirt. Das Cholin ist nichtflüchtig; wird es erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Trimethylamin.

Mit Wasser mischt sich das Cholin in allen Verhältnissen, werden die verdünnten wässerigen Lösungen zum Kochen erhitzt, so verändern sie sich scheinbar nicht. Kocht man dagegen die concentrirten Lösungen, so zerfällt das Cholin in Trimethylamin und Aethylenalkohol (Glycol).

Das Cholin verbindet sich mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure zu sehr löslichen, zum Theil zerfliesslichen und schwierig krystallisirbaren Salzen.

1) Die wässerige Lösung des salzsauren Cholins giebt mit einer mässig concentrirten Lösung von Goldchlorid einen rein gelben, krystallinischen Niederschlag von salzsaurem Cholingoldchlorid. Dieses Doppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber in kochendem, und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in kleinen, gelben Nadeln aus. Unter dem Mikroskope krystallisirt das Salz in rhombischen Blättern. Geglüht, hinterlässt es 44,45 Proc. Gold.

2) Setzt man zu einer concentrirten Lösung des salzsauren Cholins eine Auflösung von Platinchlorid, so entsteht kein Niederschlag, fügt man aber Alkohol hinzu, so scheidet sich das in Alkohol unlösliche, salzsaure Cholinplatinchlorid in gelben Flocken aus; durch Wiederauflösen derselben in Wasser und freiwilliges Verdunsten erhält man die Verbindung in prächtigen, orangerothen, klinorhombischen Prismen. Das reine Salz hinterlässt nach dem Glühen 31,87 Proc. Platin.

Nachweis. Bei der noch ziemlich lückenhaften Kenntniss dieser Base kann dieselbe nur durch die Reindarstellung der charakteristischen, und am leichtesten rein zu erhaltenden Gold- und Platindoppelverbindung erkannt werden.

Aus der Galle erhält man es nach folgendem, ziemlich umständlichen Verfahren: Galle wird mit Barytwasser gekocht, von dem dabei sich bildenden Niederschlage von Farbstoff, Cholesterin, Schleim etc. durch Filtration getrennt, das Filtrat 12 Stunden lang mit Barytwasser anhaltend gekocht, hierauf mit Schwefelsäure der Baryt und Cholalsäure ausgefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, und so lange Schwefelsäure zugesetzt, wie noch Salzsäure entweicht. Der Rückstand wird mit Weingeist erschöpft, wobei Sulfate, Taurin etc. ungelöst bleiben, die weingeistige Lösung eingedampft und mit Bleioxydhydrat gekocht. Das Filtrat, durch Schwefelwasserstoff entbleit, wird abermals im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Weingeist aufgenommen und die so erhaltene Lösung durch Zusatz von etwas Salzsäure und Goldchlorid, oder Platinchlorid in die Gold- oder Platinverbindung verwandelt.

Aus dem salzsauren Salze erhält man durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd die freie Base.

Aus dem salzsauren Lecithin, welches aus dem Gehirne und Eidotter leicht zu erhalten ist, erhält man das Cholin durch Zersetzung desselben mit Barytwasser (vgl. S. 158). Das Filtrat von dem dabei sich ausscheidenden schmierigen Absatze, zur Entfernung des Baryts mit Kohlensäure behandelt, eingedampft und mit Weingeist ausgezogen, giebt eine Lösung, aus der durch Platinchlorid sofort Cholinplatinchlorid gefällt wird.

§. 117.

Taurin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 19,20, Wasserstoff 5,60, Stickstoff 11,20, Schwefel 25,60, Sauerstoff 38,40.

Formel: $C_4H_7NS_2O_6$.

Vorkommen. Als Zersetzungsproduct der Gallensäuren im Darminhalte und den Excrementen. Wie es scheint, normal in den Muskeln vieler Fische, in verschiedenen Organen der Plagiostomen, in den Muskeln der Mollusken, in den Nieren und den Lungen verschiedener höherer Säugethiere, im Pferdefleische; pathologisch im Blute und seinen Transsudaten, im Harne (bei Icterus und Leberkrankheiten?). Zersetzungsproduct der Gallensäuren durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss.

Das Taurin bildet farblose, vollkommen durchsichtige, sechsseitige Prismen mit spiegelnden Flächen und vier- und sechsseitiger, schiefer Zuspitzung. Ihre Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma mit Winkeln der Seitenkanten = 111° 44′ und 68° 16′. Unter dem Mikroskop erscheinen sie, wie Funke Atl. Taf. V, Fig. 1 zeigt.

Sie sind hart, knirschen zwischen den Zähnen, etwas kühlend schmeckend, luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist (in 573 Thln.), gar nicht in absolutem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenpapiere, und wird weder durch Metallsalze, noch durch Gerbsäure gefällt. Mineralsäuren lösen das Taurin beim Kochen auf, aus diesen Lösungen scheidet es sich aber unverändert aus, es vermag sich weder mit Säuren, noch mit Basen oder Salzen zu verbinden.

Zur Erkennung des Taurins sind nachstehende Reactionen besonders geeignet:

1) Werden die Krystalle des Taurins auf dem Platinblech erhitzt, so blähen sie sich auf, bräunen sich, schmelzen unter Entwickelung von schwefliger Säure und brenzlich riechender Dämpfe, und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle.

2) Wird Taurin mit kohlensaurem Natron geglüht, und die geglühte Masse mit Säuren übergossen, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff.

3) Löst man Taurin in Aetzkali auf, und concentrirt die Lösung durch Kochen, so geht aller Stickstoff als Ammoniak fort, und im Rückstande bleibt schwefligsaures und essigsaures Kali.

Diese Erscheinungen gründen sich auf den bedeutenden Schwefelgehalt des Taurins, der so innig gebunden ist, dass er auf nassem Wege nicht nachgewiesen werden kann.

Durch Untersalpetersäure wird das Taurin in Isäthionsäure, Stickstoffgas und Wasser übergeführt.

Nachweis. Der Nachweis des Taurins gründet sich auf seine Darstellung. Entsteht die Frage, ob irgend eine Galle Taurin liefert, d. h. Taurocholsäure enthält, so lasse man sie bei mittlerer Temperatur so lange unter Wiederersatz des verdunstenden Wassers stehen, bis die schwach alkalische Reaction in eine deutlich saure übergegangen ist, und Essigsäure in der Flüssigkeit Fällung bewirkt. Dann fällt man sie mit Essigsäure vollkommen aus, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand, mit Alkohol behandelt, lässt das Taurin ungelöst. Ist die Menge des vorhandenen Taurins so gering, dass vergleichende Versuche damit nicht angestellt werden können, so kann das Mikroskop Aufschluss geben; ist die Menge zu vergleichenden Versuchen aber hinreichend, so sind namentlich die den Schwefelgehalt bekundenden Reactionen ins Auge zu fassen. Man prüfe dann vor Allem das Verhalten der Krystalle auf dem Platinblech, schmelze mit Soda einen Theil, und einen zweiten koche man anhaltend mit Aetzkali. Krystallform und Elementaranalyse geben vollkommene Gewissheit.

Prüft man Excremente und dergl. auf Taurin, so verdunste man zur Trockne, ziehe mit kaltem Wasser vollständig aus, verdunste den wässerigen Auszug, und versetze mit Alkohol. War Taurin vorhanden, so muss es sich im Rückstande finden.

§. 118.

Cystin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 29,75, Wasserstoff 5,78, Stickstoff 11,57, Schwefel 26,45, Sauerstoff 26,45.

Formel: $C_6 H_7 N S_2 O_4$.

Vorkommen. Bestandtheil sehr seltener Nieren- und Blasensteine, pathologisch im Harne, gelöst oder Sedimente bildend. Ausserdem in den Nieren des Rindes, und in der Leber eines an Typhus verstorbenen Säufers nachgewiesen.

Wie das Cystin in den daraus bestehenden Steinen vorkommt, bildet es eine schmutzig gelbe, durchscheinende, unregelmässig krystallisirte Masse. So wie es sich in Sedimenten ausscheidet, stellt es sehr charakteristische, mikroskopische Krystallformen dar: farblose, in der Regel sehr regelmässige, vollkommen durchsichtige, häufig über einander gelagerte

sechsseitige Tafeln mit scharfen Contouren; aus den ammoniakalischen Lösungen krystallisirend, zuweilen radial gestellte, ziemlich dicke Prismen.

Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. III, Fig. 6.

Robin und Verdeil, Atl. Pl. XXXIII.

Das Cystin ist geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich jedoch in Mineralsäuren und Oxalsäure. Mit diesen Säuren bildet es salzartige, leicht zersetzbare Verbindungen; von Essigsäure und Weinsäure wird es nicht gelöst.

Zur Erkennung des Cystins dienen folgende Reactionen:

1) Salpetersäure zerstört das Cystin beim Kochen und verwandelt es in eine schmutzig braune Masse.

2) Von ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien, sowie von Aetzammoniak wird es leicht aufgelöst, nicht aber von kohlensaurem Ammoniak. Aus seinen sauren Lösungen wird es am besten durch kohlensaures Ammoniak, aus alkalischen durch Essigsäure gefällt.

3) Wird das Cystin in Kalilauge aufgelöst, und mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, so scheidet sich eine reichliche Menge von Schwefelblei aus.

4) Wird es auf dem Platinblech erhitzt, so schmilzt es nicht, entzündet sich, und verbrennt mit blaugrüner Flamme unter Entwickelung eines scharf sauren, blausäureähnlichen, übrigens aber sehr charakteristischen Geruchs. Bei der trocknen Destillation giebt es ein stinkendes Oel, Ammoniak und eine poröse Kohle.

5) Wird Cystin mit Alkalien gekocht, so entwickelt es Ammoniak und ein leicht entzündliches, mit blauer Flamme brennendes Gas.

6) Erwärmt man Cystin mit einigen Tropfen Natronlauge auf einem Silberblech zum Kochen, so bildet sich auf dem Bleche ein haftender, schwarzer Flecken von Schwefelsilber.

Nachweis. In cystinhaltigen Harnsteinen weist man dasselbe nach, indem man sie in kaustischem Kali auflöst, und die Auflösung kochend heiss mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt; beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin aus. Auch kann man den fraglichen Stein in Aetzammoniak lösen, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen: das Cystin krystallisirt dann in dickeren Blättern.

Das Cystin ist vorzüglich durch seine Krystallform, seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien, sowie durch die beim Erhitzen sich darbietenden Erscheinungen charakterisirt. Entsteht die Frage, ob in einem Concremente Cystin enthalten sei, so verfahre man wie oben angegeben ist. Gelingt es auf diese Weise cystinähnliche Krystalle zu erhalten, so studire man ihre Eigenschaften, und löse namentlich einen Theil davon in Kalilauge auf, versetze mit einer Auflösung von Bleioxyd in Kali und koche. War Cystin zugegen, so wird sich wegen seines bedeutenden Schwefelgehalts Schwefelblei ausscheiden. Sollte das Cystin in Harnsedimenten ge-

sucht werden, so würde es sich durch seine Krystallform zu erkennen geben, die unter dem Mikroskope studirt werden müsste. Da jedoch die Harnsäure zuweilen auch in sechsseitigen Tafeln unter dem Mikroskope krystallisirt, so ist die mikroskopische Untersuchung allein nicht genügend, einen positiven Schluss zu erlauben, und es muss ein solches Sediment näher geprüft werden. Bestand das Sediment aus Harnsäure, so wird es, mit Salpetersäure erhitzt, einen schön purpurrothen Rückstand geben; bestand es dagegen aus Cystin, so wird der Rückstand eine schmutzig braune Farbe zeigen. Von etwa beigemengten harnsauren Salzen lässt sich das Cystin durch kochendes Wasser trennen, welches die harnsauren Salze auflöst, das Cystin aber ungelöst lässt.

Siebente Gruppe.

Thierische Pigmente.

§. 119.

Im Allgemeinen sind unsere chemischen Kenntnisse von der Natur der thierischen Pigmente sehr beschränkt, man hat namentlich mehrfach derartige Stoffe durch Verfahrungsweisen gewonnen, die nicht daran zweifeln lassen, dass diese Stoffe nicht Educte, sondern Producte der Untersuchung sind. Vielfach gehen ihnen endlich alle Merkmale chemischer Individualität ab: es sind schmierige, missfarbige, amorphe Substanzen, an denen der dafür gewählte Name oft das Eigenthümlichste ist.

Alle scheinen stickstoffhaltig zu sein und besitzen in höherem oder geringerem Grade die Eigenschaft, unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft Veränderungen zu erleiden.

Wir handeln hier nur die besser charakterisirten ab.

§. 120.

Bilirubin.

Syn.: Cholepyrrhin, Biliphäin, Bilifulvin, Hämatoidin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 67,14, Wasserstoff 6,29, Stickstoff 9,79, Sauerstoff 16,78.

Formel: $C_{32}H_{18}N_2O_6$.

Vorkommen. In den Gallensteinen, in geringer Menge in der Galle des Menschen, des Hundes und der Katzen, nicht in jener des Rindes; pa-

thologisch im icterischen Harne und Blute; mikroskopisch krystallisirt in den verschiedensten Blutextravasaten, sowie im Blute Neugeborener und todtfauler Fötusse.

Amorphes, orangegelbes Pulver, oder aus Lösungsmitteln sich ausscheidend: rothe klinorhombische Prismen.

Funke, Atl. 2. Aufl. Taf. IX, Fig. 4.

Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform beim Erwärmen. Aus den Lösungen in Chloroform wird es durch Weingeist gefällt.

Alkalien lösen das Bilirubin mit rothgelber Farbe. Die alkalischen Lösungen färben sich aber an der Luft, noch rascher beim Durchleiten von Luft grün. Auch in kohlensauren Alkalien löst es sich, wird aber aus den alkalischen Lösungen durch Salzsäure gefällt. In Chloroform sind die Alkaliverbindungen des Bilirubins unlöslich, durch Zusatz von verdünnter Kali- oder Natronlauge zur Chloroformlösung des Bilirubins entstehen daher Niederschläge. Dies ist auch der Grund, warum man (Hunde-) Galle, der man das Bilirubin entziehen will, vor der Behandlung mit Chloroform ansäuern muss.

Besonders charakteristisch sind nachstehende Reactionen:

1) In wässerigen alkalischen Lösungen des Bilirubins ruft Zusatz von Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält (z. B. längere Zeit im Sonnenlichte gestandene Salpetersäure), oder ein Gemisch von reiner concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure zuerst eine grüne, dann blaue, dann violette, dann rothe und endlich gelbe Färbung hervor, Erscheinungen, welche verschiedenen Oxydationsphasen des Bilirubins entsprechen, welche alle, einzeln darstellbar, bei der spektroskopischen Prüfung charakteristische Absorptionsstreifen darbieten (Jaffé).

Vermeidet man bei Anstellung der Reaction zu schütteln, so zeigen sich alle Färbungen gleichzeitig über einander geschichtet. Diese Reaction (Gmelin'sche Reaction) ist ebenso charakteristisch als empfindlich. Da aber Alkohol mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure ähnliche Farbenerscheinungen darbieten kann, so muss, soll die Reaction beweisend sein, die Gegenwart des Alkohols ausgeschlossen sein.

2) Setzt man zu einer Lösung von Bilirubin in Chloroform concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit grün.

3) Die ammoniakalischen Lösungen des Bilirubins werden durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Der Kalkniederschlag: die Kalkverbindung des Bilirubins, ist getrocknet metallisch glänzend, dunkelgrün, zu dunkelbraunem Pulver zerreiblich.

4) In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Bilirubin mit bräunlicher Farbe. Trägt man diese Lösung in Wasser ein, so scheiden sich dunkelgrüne Flocken ab, die sich in Weingeist mit prächtig violetter Farbe lösen.

Nachweis. Man erhält das Bilirubin aus menschlichen Gallensteinen, indem man dieselben gepulvert, zuerst zur Entfernung von Cholesterin mit Aether erschöpft, den Rückstand mit Wasser auskocht und hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Was ungelöst bleibt, wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, dann getrocknet und so lange mit Chloroform ausgekocht, wie dasselbe sich noch färbt. Man destillirt das Chloroform ab, und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, welcher Bilifuscin (s. unten) aufnimmt, das Bilirubin aber ungelöst lässt. Man wäscht letzteres zur Entfernung des letzten Restes fremder Beimengungen mit Aether und Alkohol, löst es in Chloroform, verdunstet etwas, und fällt es dann aus der Lösung durch Weingeist.

Aus Hundegalle erhält man das Bilirubin, indem man dieselbe mit etwas Essigsäure ansäuert, hierauf bei möglichster Beschränkung des Luftzutritts so lange mit Chloroform ausschüttelt, als dasselbe noch Pigment aufnimmt, dann einen Theil der erhaltenen goldgelb gefärbten Chloroformlösung, nach dem Verdunsten derselben, auf dem Objectglase der mikroskopischen Untersuchung unterwirft (Hämatoidinkrystalle), den anderen Theil aber zur Reingewinnung des Bilirubins wie oben behandelt. Sehr geringe Spuren von Bilirubin können noch durch die Gmelin'sche Reaction entdeckt werden.

§. 121.

Biliverdin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 60,00, Wasserstoff 6,25, Stickstoff 8,75, Sauerstoff 25,00.

Formel: $C_{32}H_{10}N_2O_{10}$.

Vorkommen: Ist mit Sicherheit nur als Oxydationsproduct des Bilirubins nachgewiesen, aber nicht präformirt in Gallensteinen. Möglicher Weise in grüner Rindsgalle und grüngefärbter Menschengalle, sowie in grüngefärbtem icterischen Harne enthalten.

Rein dargestellt: grünes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, unlöslich auch in Chloroform, löslich dagegen in Alkohol zu blaugrünen Lösungen.

Sein chemisches Verhalten ist folgendes:

1) Alkalien lösen das Biliverdin mit grüner Farbe, ebenso aber auch kohlensaure Alkalien. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Salzsäure in dunkelgrünen Flocken gefällt. Bei längerem Stehen der alkalischen Lösungen geht das Biliverdin in Biliprasin über.

2) Eisessig löst das Biliverdin ebenfalls; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten derselben in wenig ausgebildeten, grünen, rhombischen Blättchen aus.

3) Setzt man zu alkalischen Lösungen des Biliverdins Salpetersäure, die eine Spur salpetriger Säure enthält, oder eine Mischung von con-

centrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, so treten dieselben Farbenerscheinungen auf, wie beim Bilirubin, nur beginnen sie natürlich mit der blauen Nüance.

Nachweis. Kann sich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nur auf die eben angegebenen Reactionen, sowie auf die Löslichkeitsverhältnisse des Biliverdins gründen. Grünfärbung der Galle giebt keinen Beweis für die Anwesenheit des Biliverdins, ebenso wenig grüne Färbung icterischen Harns.

§. 122.

Bilifuscin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 63,15, Wasserstoff 6,57, Stickstoff 9,21, Sauerstoff 21,07.

Formel: $C_{32}H_{20}N_2O_8$.

Vorkommen: In geringer Menge aus menschlichen Gallensteinen dargestellt.

Fast schwarze, glänzende, poröse Masse, beim Zerreiben ein dunkelbraungrünes Pulver gebend. Wenig löslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Alkohol leicht mit tiefbrauner Farbe löslich. Bei starker Verdünnung zeigt die weingeistige Lösung die Farbe icterischen Harns.

Das Bilifuscin ist löslich in verdünnten Alkalien mit rothbrauner Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Chlorcalcium einen Niederschlag von Bilifuscinkalk.

Die alkalischen Lösungen des Bilifuscins zersetzen sich beim Stehen an der Luft unter Bildung huminähnlicher Substanzen.

Nachweis. Man erhält das Bilifuscin aus menschlichen Gallensteinen, indem man dieselben zunächst genau so behandelt, wie unter Bilirubin (§. 120) angegeben. Die Bilirubin und Bilifuscin enthaltende Chloroformlösung wird verdunstet, und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Bilifuscin löst, während Bilirubin ungelöst bleibt. Man verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Aether, hierauf mit Chloroform, löst abermals in absolutem Alkohol und verdunstet.

§. 123.

Biliprasin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 56,81, Wasserstoff 6,50, Stickstoff 8,28, Sauerstoff 28,41.

Formel: $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$.

Vorkommen. In menschlichen Gallensteinen, in der Rindsgalle, wahrscheinlich auch häufig im icterischen Harne.

Schwarze, glänzende, spröde Masse, zu dunkelgrünem Pulver zerreiblich. Unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, löslich in Alkohol mit schön grüner Farbe, die auf Zusatz von Alkalien in Braun übergeht (Unterschied von Biliverdin).

In den Lösungen der Alkalien löst sich Biliprasin mit brauner Farbe. Die verdünnten Lösungen haben die Farbe stark pigmentirten, icterischen Harns. Säuren schlagen es aus den alkalischen Lösungen in grünen Flocken nieder (Unterschied von Bilifuscin).

Gegen salpetrige Säure haltende Salpetersäure verhalten sich die Lösungen des Biliprasins wie jene des Bilirubins und Biliverdins. Nur tritt bei den Farbenzonen das Blau sehr zurück.

Nachweis. In den Gallensteinen findet sich das Biliprasin in dem Rückstande, welcher nach Behandlung desselben mit Aether, Wasser, Salzsäure und Chloroform verbleibt. Man extrahirt denselben mit Alkohol, verdunstet die Lösung, behandelt den Verdunstungsrückstand mit Aether, dann mit Chloroform, löst abermals in wenig kaltem Alkohol, und verdunstet. Vom Biliverdin unterscheidet sich das Biliprasin dadurch, dass seine alkoholischen Lösungen durch Alkalien braun werden, vom Bilifuscin dadurch, dass Säuren das Biliprasin aus den alkalischen Lösungen mit grüner Farbe fällen.

§. 124.

Nachweis der Gallenpigmente in thierischen Flüssigkeiten.

a. Im Harne.

Harn, welcher Gallenpigmente enthält, ist dunkel, gesättigt braun, grünbraun, rothbraun, dunkel- bis grasgrün gefärbt, schäumt stark beim Schütteln und tingirt ein eingetauchtes Stück Filtrirpapier gelb oder auch wohl grünlich. Zum näheren Nachweise sind folgende Methoden besonders geeignet:

1) Man gebe eine Probe Harn in ein unten spitz zulaufendes Reagenzgläschen und setze unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält (am zweckmässigsten Salpetersäure, welche durch längeres Stehen am Lichte gelb geworden ist) mit der Vorsicht mittelst einer Pipette zu, dass man die Säure an den Wandungen des Gläschens tropfenweise herablaufen lässt. War die Menge des Gallenpigmentes nicht gar zu gering, so bildet sich an der Spitze des Gläschens eine Farbenzone, die von Grün in Blau, Violett, Roth und Gelb übergeht. Das Grün tritt bei Gegenwart von Bilirubin immer zuerst auf und ist überhaupt das eigentlich Charakteristische. Wenn jede Bewegung des Gläschens vermieden wird, so schichten sich die verschiedenen Farben von unten nach oben, und zwar so, dass zu unterst immer Grün erscheint (Gmelin'sche Reaction).

Die Empfindlichkeit der Reaction wird gesteigert, wenn man sie in nachstehender Weise modificirt.

Auf den Boden einer Proberöhre giebt man 2 bis 3 CC. reine Salpetersäure, fügt einen Tropfen salpetrige Säure haltender Salpetersäure hinzu, und lässt nun langsam Harn mittelst einer Pipette in der Art zufliessen, dass sich beide Flüssigkeiten nur ganz allmählich mischen. Es tritt nun an den Berührungsflächen die Farbenzone auf, und zwar wieder zuerst Grün, dann die übrigen Farben (Kühne).

Die Gmelin'sche Reaction ist sehr empfindlich, doch sind dabei folgende Cautelen zu beobachten: Da Alkohol ähnliche Farbenerscheinungen mit unreiner Salpetersäure giebt, so dürfen niemals alkoholische Extracte zur Prüfung verwendet werden. Sind alkoholische Auszüge gemacht, so müssen dieselben verdunstet und die Rückstände mit Wasser aufgenommen werden. Stark indicanhaltige Harne geben mit Salpetersäure, auch bei Abwesenheit von Gallenpigment, rothe und violette Ringe: es ist daher immer zu constatiren, ob Grün zuerst erscheint; ist dieses nicht der Fall, so ist die Reaction nicht beweisend. Enthält der fragliche Harn Albumin, so wirkt dieses in keiner Weise störend. Das Albumincoagulum, welches beim Zusatz der Salpetersäure einen grossen Theil des Pigments mit niederreisst, nimmt dann sofort die charakteristischen Färbungen an, wobei Grün und Blau am längsten anhalten. Soll aber bluthaltiger (hämoglobinhaltiger) Harn geprüft werden, so fällt man den Harn mit Bleiessig aus, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, digerirt ihn nach dem Auswaschen zur Entziehung des Pigments mit kohlensaurem Natron, und benutzt das Filtrat zur Reaction (Hoppe-Seyler).

2) Eine grössere Menge angesäuerten Harns wird allmählich mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei man zweckmässig in der Weise verfährt, dass man dieselbe Menge Chloroform successive mit kleineren Parthieen des Harns ausschüttelt, das Chloroform sich klar absetzen lässt, den überstehenden Harn entfernt, das gewöhnlich in kleine Kügelchen zerstobene Chloroform auf ein nasses Filter bringt und mit Wasser überschichtet, wobei es meist wieder zusammenläuft. War Bilirubin auch nur in Spuren zugegen, so ist das Chloroform deutlich gelb gefärbt. Eine Probe desselben überlässt man auf einem Uhrgläschen der Verdunstung und prüft den Rückstand mikroskopisch; finden sich Bilirubinkrystalle, so kann man dieselben, selbst unter dem Mikroskope zur Gmelin'schen Reaction benutzen. Sie geben dieselbe dann sehr schön.

Zur Anstellung der Reaction bringt man eine Probe der Chloroformlösung in ein Reagenzgläschen und überschichtet mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure. Die Reaction zeigt sich nun von oben nach unten, so dass zu oberst Grün, zu unterst Gelb erscheint. Diese Methode giebt ein negatives Resultat, wenn Bilirubin nicht zugegen ist, da dieses vor allen bekannten Gallenpigmenten allein in Chloroform leicht löslich ist.

Für derartige Fälle, wo Bilirubin nicht zugegen ist, empfehlen sich nachstehende Methoden zum Nachweise der Gallenpigmente:

3) Man versetzt den Harn mit Salzsäure oder Essigsäure. Tritt dabei eine deutlich grüne Farbe auf, welche nach dem Neutralisiren mit Ammoniak wieder in Braun übergeht, so kann auf die Gegenwart von Biliprasin geschlossen werden. Die meisten icterischen Harne verhalten sich so.

4) Man versetzt den zu prüfenden Harn mit Chlorbaryum, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser etwas aus, und kocht ihn dann mit Alkohol und etwas Salzsäure, wobei die alkoholische Lösung eine schön grüne Färbung annimmt (Scherer).

5) Man versetzt den zu prüfenden Harn mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction, sammelt den bei Gegenwart von Pigment gelblichen Niederschlag auf einem Faltenfilter, bringt eine Parthie des Niederschlags noch feucht in eine Proberöhre, setzt absoluten Alkohol und so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich sauer reagirt. Man lässt den Niederschlag etwas absetzen, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Kochen, wobei die gelblichgrüne Farbe desselben schnell in ein prachtvolles Dunkelgrün übergeht (Huppert). Der Versuch gelingt nur dann, wenn eine genügende Menge von Säure hinzugefügt wird, und die Menge des vorhandenen Pigments nicht zu gering ist.

b. Im Blute und anderen serösen Flüssigkeiten.

Das Blutserum Icterischer ist häufig durch Gallenpigmente stark gelb gefärbt. Ist dies der Fall, so kann man mit dem, nach der Coagulation des Blutes sich abscheidenden Serum, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser direct die Gmelin'sche Reaction anstellen. Das Serum zuerst zu coaguliren und dann erst das Filtrat zu prüfen, ist nicht rathsam, da sich der grösste Theil des Pigments mit dem Albumincoagulum niederschlägt. Wäre das Bilirubin als solches zu ermitteln, was aber wohl selten gelingen wird, so schüttelt man, wie unter Nro. 2 angegeben, mit Chloroform und verfährt weiterhin ebenso.

In analoger Weise werden die Gallenpigmente in anderen serösen Flüssigkeiten, sowie im Speichel und Erbrochenen gesucht und nachgewiesen. Wie man sie in Gallensteinen nachweist, ist oben ausführlich beschrieben.

Harnfarbstoffe.

§. 125.

Die Farbe des Harns ist eine sehr verschiedene. Unter normalen Verhältnissen gelb, treten in Krankheiten die verschiedenartigsten Färbungen bis zum Schwarzbraun ein, die natürlich in der Anwesenheit ge-

wisser färbender Stoffe begründet sein, und jedenfalls unter den sogenannten Harnextractivstoffen aufgesucht werden müssen. Allein bislang sind unsere Kenntnisse über diese Pigmente äusserst lückenhaft, und kennt man namentlich den Stoff, welcher die gelbe Farbe des normalen Harns bedingt, nicht. Es sind zwar zahlreiche Untersuchungen über die Harnfarbstoffe angestellt, und Körper sehr verschiedener Natur beschrieben und getauft; allein einerseits stimmen diese Untersuchungen unter sich durchaus nicht überein, und andererseits fehlt überall der Beweis, dass die nach gewöhnlich sehr umständlichen Methoden gewonnenen Stoffe auch wirklich schon im ursprünglichen Harne präformirt waren; ja die Methode der Untersuchung macht nicht selten das Gegentheil wahrscheinlicher. Ebenso wenig ist der Nachweis geführt, dass die beschriebenen Stoffe chemische Individuen und keine Gemenge sind; es sind meist schmierige, stets amorphe, dunkel gefärbte Körper, die sich jedem Versuche, sie zu reinigen, entziehen. Wir ziehen es daher vor, hier nur einige wenige, wohl charakterisirte Stoffe zu beschreiben, verweisen aber bezüglich der übrigen auf die grösseren Lehrbücher der physiologischen Chemie*).

§. 126.

Indican. Uroxanthin.

Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt.
Wahrscheinliche Formel: $C_{52}H_{31}NO_{34}$.

Vorkommen. Im normalen Harne in geringer, in pathologischem oft in grösserer Menge, namentlich bei Leberkrebs, reichlich auch im Hundeharn. Ertheilt dem Harne eine intensiv gelbe Färbung.

So wie man es bisher (jedenfalls noch nicht ganz rein) erhalten, stellt das Indican einen hellbraunen, intensiv bitter und ekelhaft schmeckenden Syrup dar, der in jedem Verhältnisse in Wasser und Alkohol, aber auch in Aether löslich ist. Seine Auflösungen werden durch Bleiessig und Ammoniak gefällt.

Besonders charakteristisch sind folgende Reactionen:

1) Behandelt man Indican mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, oder kocht man es mit verdünnten Säuren, so zerfällt es in Indigblau, welches sich als blaues Pulver niederschlägt und in Indigglucin, eine süss schmeckende, Kupferoxyd reducirende, aber nicht gährungsfähige Substanz, welche gelöst bleibt. Gleichzeitig werden meist noch Indigroth (Urrhodin), Leucin und flüchtige Fettsäuren gebildet.

2) Durch Fermente, insbesondere bei der Fäulniss des Harns, namentlich des eiweisshaltigen, erleidet das Indican eine ähnliche Spaltung; es wird dabei meist auch etwas Indigweiss gebildet. Daher die Erschei-

*) Vergl. mein Lehrb. der physiolog. Chemie. Zweite Aufl. S. 257 u. ff.

nung, dass faulende Harne sich an ihrer Oberfläche zuweilen mit blauen, metallisch-rothglänzenden Häutchen überziehen, die nichts wie krystallisirtes Indigblau sind.

3) Kocht man alkalische Lösungen des Indicans, so bräunen sie sich ähnlich wie Zuckerlösungen, und scheiden aus Kupferoxydsalzen Kupferoxydul ab.

Nachweis. Gründet sich auf das Verhalten indicanhaltigen Harns beim Kochen mit Säuren, und auf seine Darstellung. Aus indicanreichem Harne erhält man das Indican nach folgender Methode: Man fällt den Harn mit Bleiessig aus, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Ammoniak, sammelt den dadurch entstandenen Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, suspendirt ihn in Alkohol und zersetzt ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff; man filtrirt vom Schwefelblei ab und verdunstet die alkoholische Lösung zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure.

In indicanreichem Harne lässt sich übrigens das Indican leicht erkennen, indem man selben mit Salzsäure oder Salpetersäure kocht, wobei sofort ein feinpulveriger Niederschlag von Indigblau entsteht, der sich langsam absetzt. Ein Ueberschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden, da dadurch der gebildete Indigo weiter oxydirt wird und die Blaufärbung verschwindet.

Ist das Indican nur in geringer Menge im Harn enthalten, so dienen folgende Methoden:

a) Man fällt Harn mit Bleiessig, dann mit Ammoniak, übergiesst den Niederschlag, nachdem er auf dem Filter gesammelt ist, mit concentrirter Salzsäure und lässt einige Stunden stehen. Der gebildete Indigo geht grösstentheils durchs Filter, und setzt sich im Filtrate allmählich ab (Hoppe-Seyler).

b) 20 bis 40 Tropfen des zu prüfenden Urins werden in einer Proberöhre mit 3 bis 4 CC. stark rauchender Salzsäure gemischt. Bei Gegenwart von Indican färbt sich die Mischung rothviolett bis intensiv blau. Durch Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure wird die Empfindlichkeit der Reaction sehr gesteigert, es entsteht dann bei Spuren von Indican zwar nicht sofort, aber wohl nach einigen Minuten eine schön violette Färbung, welche zuerst mehr ins Blaue, später mehr ins Rothe zieht, bei längerer Dauer der Einwirkung aber einer gelben Färbung Platz macht (Heller).

§. 127.

Indigblau. Indigotin.

Procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 73,28, Wasserstoff 3,81, Stickstoff 10,69, Sauerstoff 11,95.

Formel: $C_{16}H_5NO_2$.

Vorkommen. Ob Indigblau als solches im Organismus fertig gebildet vorkommt, ist nicht mit Sicherheit constatirt. Häufig aber tritt es im faulenden Harn als Zersetzungsproduct des Indicans auf.

Rein dunkelblaues, amorphes Pulver, oder feine mikroskopische Kryställchen: sternförmig gruppirte Nadeln, oder auch wohl Blättchen. In grösseren Stücken vereinigt, giebt das Indigblau auf dem Striche kupferrothen Metallglanz. Erhitzt, verflüchtigt es sich in dunkelvioletten Dämpfen und liefert ein Sublimat von purpurfarbigen Krystallblättern mit Kupferglanz.

Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Letztere Lösungsmittel färben sich, indem sie Spuren von Indigblau aufnehmen, violett. In verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren löst es sich ebenfalls nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Indigblau schon in der Kälte mit erst gelber, dann grüner, zuletzt schön dunkelblauer Farbe. Die Lösung enthält Indigosulfonsäure. Salpetersäure entfärbt diese Lösungen sofort.

Verdünnt man die Lösung des Indigblaus in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser, so scheidet sich Phönizinschwefelsäure als flockige Masse aus, während Indigblauschwefelsäure gelöst bleibt.

Die Lösungen der Indigblauschwefelsäure geben im Spectroskope zwischen den Linien *C* und *D* des Sonnenspectrums und, bei stärkerer Concentration der Lösungen, über *D* hinausragend einen scharfen, dunklen Absorptionsstreifen (Hoppe-Seyler).

Schüttelt man Indigblau mit Wasser, Natronlauge und etwas Traubenzucker bei Abschluss der Luft, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann blassgelb, und enthält nun Indigweiss. Wie Traubenzucker wirken ferner Eisenvitriol, phosphorige Säure, Harnsäure, faulender Harn und andere reducirende Substanzen. Schüttelt man die gelb gewordene Flüssigkeit mit Luft, so scheidet sich alsbald wieder Indigblau aus.

Salpetersäure, sowie verdünnte Chromsäure zersetzen das Indigblau unter Bildung mehrfacher Producte.

Nachweis. Beginnt indicanreicher Harn zu faulen, so setzt er entweder von selbst schon blaue, metallisch-glänzende Häutchen ab, oder wird beim Schütteln mit Luft deutlich blau. Wird derartiger Harn mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, so schlägt sich mit der Harnsäure Indigblau nieder. Wie derartige Absätze oder Häutchen als Indigblau erkannt werden, dazu ist in Obigem genügende Anleitung gegeben. Die wichtigsten Proben sind die Sublimation, das Verhalten gegen Traubenzucker und Alkalien und gegen concentrirte Schwefelsäure. Das Verhalten der schwefelsauren Lösung im Spectroskop ist für die sichere Erkennung des Indigblaus ebenfalls werthvoll.

Die unter der Bezeichnung Uroglaucin, Urokyanin und Harnblau beschriebenen Pigmente waren höchst wahrscheinlich mehr oder we-

niger unreines Indigblau, dessen Lösungsverhältnisse vielleicht durch die Natur der Beimengungen modificirt wurden. Heller's Urrhodin ist wahrscheinlich identisch mit dem noch wenig studirten, und daher schlecht charakterisirten Indigroth.

§. 128.

Pyocyanin.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen. Im blaugefärbten Wundeiter, und in blauen Schweissen (?). Die Träger des Pigments im Eiter sind eine eigene Art von Vibrionen, ähnlich der Vibrio lineola Ehrenb., welche auf eiternden Wunden und Verbandstücken vegetirt.

Rein dargestellt erscheint das Pyocyanin in blauen, mikroskopischen Nadeln und Blättchen. Schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich sodann. Das Pyocyanin ist löslich in Wasser, Alkohol und in Chloroform, auch löslich, jedoch etwas schwieriger, in Aether. Die Lösung in Chloroform, anfänglich blau, wird allmählich grün, bei Behandlung mit Aether aber wieder blau, während der Aether einen gelben Farbstoff: Pyoxanthin, aufnimmt.

Die blauen Lösungen des Pyocyanins werden durch Säuren roth wie Lackmus, durch Alkalien wieder blau gefärbt.

In verdünnten Säuren behält es seine rothe Färbung lange, durch concentrirte Säuren, sowie durch Chlor und durch rauchende Salpetersäure wird es zerstört. Ebenso durch ozonisirtes Terpentinöl.

Aus den alkoholischen und wässerigen Lösungen wird das Pyocyanin weder durch Alaun noch durch Bleizucker gefällt.

Enthält eine Pyocyaninlösung noch unzersetzten Eiter, so verliert sie in verschlossenen Gefässen nach und nach ihre Farbe, nimmt dieselbe aber beim Schütteln mit Luft wieder an.

Behandelt man eine derartige Lösung mit Schwefelnatrium bei Luftabschluss, so wird sie ebenfalls entfärbt, nimmt aber beim Schütteln mit Luft wieder blaue Farbe an.

Nachweis. Gründet sich auf seine Darstellung. Man extrahirt die blauen Verbandstücke mit Wasser, und schüttelt mit Chloroform, welcher den blauen Farbstoff aufnimmt. Die Chloroformlösung wird mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser behandelt, welches dem Chloroform den Farbstoff entzieht. Die nun rothe, saure Lösung wird mit Barytwasser genau neutralisirt, erwärmt, bis die blaue Farbe wieder erscheint, und nun abermals mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei das Pigment wieder vom Chloroform aufgenommen wird. Beim Verdunsten der Chloroformlösung krystallisirt es.

§. 129.

Melanin. In der Choroidea des Auges, in den Lungen, Bronchialdrüsen, im Malpighi'schen Schleimnetze der Neger, in melanotischen Geschwülsten, in der Dinte mancher Cephalophoden; endlich treten zuweilen in Form von Harnsedimenten schwarze Pigmente auf, welche noch sehr unvollkommen gekannt sind. Sie stellen sich immer in sehr kleinen mikroskopischen Körnchen dar, die bei starker Vergrösserung nicht selten eckig und stäbchenförmig erscheinen.

Diese Pigmente, obgleich unter sich gewiss verschieden, und von wechselnder Zusammensetzung, sind im Allgemeinen sehr kohlenstoffreich, enthalten Stickstoff und, wie es scheint, auch Eisen, was ihre Entstehung aus dem Hämatin wahrscheinlich macht. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, schwer und unvollständig löslich in Alkalien, werden von Chlor nicht gebleicht, von concentrirten Mineralsäuren aber zersetzt.

Coccusroth. Dieser Farbstoff ist in reichlicher Menge in der Cochenille (*Coccus cacti*) einem Insecte aus der Familie der Aphididae enthalten, und stimmt in seinem allgemeinen Verhalten mit den Pflanzenpigmenten überein. Es ist sonst noch nirgends nachgewiesen. Sein Hauptbestandtheil ist die Carminsäure.

ZWEITE ABTHEILUNG.

SPECIELLER THEIL.

16*

I.

Analyse des Harns.

---

§. 130.

Der Harn, das Secret der Nieren, ist eine sehr complexe Flüssigkeit, deren Zusammensetzung je nach den verschiedenen Thierclassen eine wechselnde ist. Den entschiedensten Einfluss auf seine Beschaffenheit übt die Nahrung der Thiere aus, so dass im Allgemeinen der Harn jener Thiere, die von gleicher Nahrung leben, auch ähnliche chemische Verhältnisse zeigt.

Es ergiebt sich ferner, dass die Zusammensetzung des Harns ausserdem auch noch von zahlreichen körperlichen, physiologischen und pathologischen Bedingungen abhängig ist, und dass ebenso der Organisation der Thiere ein Einfluss auf seine Beschaffenheit eingeräumt werden muss.

Da der Harn des Menschen bei weitem am genauesten studirt ist und seine Untersuchung am häufigsten vorgenommen wird, so soll im nachstehenden Abschnitte auf ihn vorwiegende Rücksicht genommen werden.

Das für physiologische Zwecke praktisch Wichtige über den Harn der Thiere werden wir, nach Betrachtung der chemischen Verhältnisse des menschlichen Harns, an diesen anschliessen.

A. Harn des Menschen.

§. 131.

Physikalische Charaktere des menschlichen Harns.

Der normale, frisch gelassene Harn ist klar, von bernsteingelber Farbe, eigenthümlichem, aromatischem Geruche, bitter salzigem Geschmack und deutlich saurer Reaction. Bei ruhigem Stehen pflegt er ein geringes Schleimwölkchen abzusetzen. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen

1,005 bis 1,030. Oft trübt er sich einige Zeit nach dem Erkalten, und setzt dann einen Niederschlag ab, dessen Farbe sehr wechselnd ist. Einige Zeit sich selbst überlassen, setzt er Harnsäurekrystalle und saure harnsaure Salze (harnsaures Natron und harnsaures Ammoniak) ab, nimmt nach 3 bis 4 Wochen, oft auch viel früher, ammoniakalischen Geruch und alkalische Reaction an, bedeckt sich mit einem weissen schleimigen Pilze, und bald darauf bilden sich auch am Boden des Gefässes weisse, wolkige Massen, in denen schon mit freiem Auge erkennbare Krystalle sich zeigen. Diese Krystalle sind phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (vergl. §. 26. S. 73.). Wird solcher fauler Harn mit Säuren vermischt, so braust er auf, in Folge der Umsetzung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak (alkalische Harngährung). Dieses Verhalten erklärt sich aus der Gegenwart des sauren phosphorsauren Natrons im Harn, welches die saure Reaction des normalen Harns hauptsächlich bedingt, und bei längerem Stehen desselben allmählich die harnsauren Salze zersetzt, wobei zuerst saure harnsaure Salze, dann Harnsäure herausfallen, und das saure phosphorsaure Natron in basisches verwandelt wird. Erst wenn der Harn auf diese Weise seine saure Reaction eingebüsst hat, beginnt Pilzbildung und die alkalische Harngährung.

Eigenthümliche Formelemente enthält der normale Harn nicht. Die mikroskopische Untersuchung desselben ergiebt Pflasterepithelien, von der Harnblase und Harnröhre stammend, und vereinzelte Schleimzellen.

§. 132.

Normale Bestandtheile des menschlichen Harns.

Als nähere, constante Bestandtheile des menschlichen Harns im normalen Zustande hat man nachstehende zu betrachten:

Wasser, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatinin, Xanthin, Indican, oxalsauren Kalk, Blasenschleim, Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaure Alkalien, saures phosphorsaures Natron, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia, sehr geringe Mengen von Ammoniaksalzen, Spuren von Eisen und Kieselerde, Spuren von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen.

Von Gasen enthält er absorbirt: Kohlensäure und Stickstoff.

Im Harn Gesunder wurden ferner aufgefunden:

Geringe Mengen von oxalursaurem Ammoniak, Bernsteinsäure und Spuren von Traubenzucker, ohne dass es endgültig entschieden wäre, ob diese Bestandtheile auch als constante anzusehen sind.

Was man früher als Extractivstoffe des Harns bezeichnete, sind chemisch unbekannte, schmierige Materien.

§. 133.

Allgemeines chemisches Verhalten des normalen Harns.

1) Normaler Harn gerinnt nicht beim Kochen, und wird durch Säuren nicht gefällt. Wird derselbe mit Salz- oder Salpetersäure oder auch wohl Essigsäure versetzt, so entwickelt sich ein eigenthümlicher, widerlicher Geruch und zugleich nimmt er eine dunklere Farbe an. Nach 24 bis 36 Stunden aber, findet man die Harnsäure ausgeschieden.

2) Alkalien bewirken Trübung oder Niederschläge von phosphorsauren Erden, die wie bekannt in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich sind.

3) Chlorbaryum bewirkt eine Fällung von harnsaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt; war vorher mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert worden, so enthält der Niederschlag nur schwefelsauren Baryt.

4) Salpetersaures Silberoxyd schlägt Chlorsilber und phosphorsaures Silberoxyd nieder; war vorher angesäuert worden, oder enthielt die Silberlösung freie Säure, so enthält der Niederschlag nur Chlorsilber.

5) Essigsaures Bleioxyd fällt Chlorblei, harnsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Bleioxyd.

6) Versetzt man Harn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht eine Trübung, die anfänglich wieder verschwindet, indem sich das im Harn vorhandene Chlornatrium mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd zu salpetersaurem Natron und Quecksilberchlorid umsetzt; sobald aber alles Kochsalz auf diese Weise zersetzt ist, bringt jeder weitere Tropfen der Quecksilberlösung eine bleibende, weisse Trübung hervor, indem nun das salpetersaure Quecksilberoxyd mit dem Harnstoff sich zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt. Vergl. §. 106.

7) Versetzt man Harn so lange mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis sich ein bleibender Niederschlag einstellt, fährt dann mit dem Zusatze der Quecksilberlösung fort, so lange man noch Verdickung bemerkt, und neutralisirt die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen weissen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Endlich aber kommt ein Punkt, wo durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkte ist aller Harnstoff gefällt, und der Niederschlag enthält 1 Aeq. Harnstoff auf 4 Aeq. Quecksilberoxyd.

8) Eisenchlorid zu mit Essigsäure versetztem Harn gefügt, bewirkt einen geringen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd.

9) Oxalsäure, besser oxalsaures Ammoniak, bewirkt einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

10) Starker Weingeist bewirkt eine auf Zusatz von Wasser wieder verschwindende Trübung.

11) Gerbsäure trübt normalen Harn nicht oder nur schwach.

12) Frisches Blut, zu warmem Harn gemischt, wird zuerst coagulirt, dann löst sich das Hämatin aus dem Coagulum in der freien Säure des Harns auf, und färbt letzteren roth.

13) Beim Schütteln von Harn mit Indigotinctur und Eisenvitriollösung verschwindet die blaue Färbung der ersteren.

14) Lässt man in 30 bis 40 Grm. frischen Harns 8 bis 12 Tropfen durch Wasserstoffpersulfid gerade entfärbter Indigotinctur fallen, so bleibt das Gemisch farblos, färbt sich aber sofort, wenn einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzugefügt werden. Beide Reactionen bleiben aber aus, wenn dem Harne vorher kleine Mengen schweflige Säure zugesetzt waren. Aus diesen Reactionen zog Schönbein den Schluss, dass der Harn Spuren von Wasserstoffsuperoxyd enthalte.

15) Versetzt man frischen, sauer reagirenden Harn mit einigen Tropfen einer verdünnten Auflösung von Jod in Jodkalium, so entfärbt sich nach einigen Stunden die Flüssigkeit durch Bindung des Jods, und zugefügter Stärkekleister wird nicht gebläut. Setzt man endlich zu Harn etwas wässerige Jodstärke, so wird diese entbläut.

16) Wird Harn mit Stärkekleister auf 60° bis 70° C. erwärmt, so erfolgt völlige Lösung der Stärke unter Bildung von Traubenzucker. Versetzt man filtrirten, normalen Harn mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 90procentigen Weingeists, so erhält man einen Niederschlag, dessen wässerige Lösung die Fähigkeit besitzt, Stärke in Zucker zu verwandeln (Bechamp's Nefrozymase).

§. 134.

Abnorme Bestandtheile des Harns.

Zu diesen zählen wir:

Albumin, Traubenzucker, Inosit, Milchsäure und milchsaure Salze, Fette und flüchtige Fettsäuren, Bernsteinsäure, Benzoësäure, gallensaure Salze, Gallenpigmente, Cystin, Leucin und Tyrosin, Hämoglobin (Blut), Faserstoff, die Bestandtheile des Eiters und Samens, kohlensaures Ammoniak, Schwefelwasserstoff.

§. 135.

Bestandtheile der Harnsedimente.

Zuweilen wird ein trüber Harn gelassen, der sich dann, wenn er eine Zeit lang ruhig gestanden hat, in der Weise klärt, dass der die

Trübung veranlassende Körper sich zu Boden setzt und so einen Absatz: „ein Sediment“ bildet. Zuweilen aber wird der Harn vollkommen klar gelassen, und erst lange Zeit nach dem Erkalten scheiden sich gewisse Harnbestandtheile aus und bilden ein Sediment.

Die in Sedimenten bisher nachgewiesenen Stoffe sind folgende:

Harnsäure, harnsaure Salze (meist harnsaures Natron und harnsaures Ammoniak), oxalsaurer Kalk, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, Cystin, Tyrosin, Xanthin, ferner von organisirten Materien:

Schleim und Epithelien, Eiterzellen, Blutzellen und Blutcoagula, Harncylinder, Samenfäden, Pilze und Infusorien und *Sarcina ventriculi.*

Der Nachweis der in Sedimenten vorkommenden organisirten Gebilde geschieht stets durch das Mikroskop und fällt daher nicht in das Gebiet der chemischen Analyse; doch werden wir weiter unten einige Anhaltspunkte für die Ermittelung dieser Stoffe geben.

Wie man die übrigen in Harnsedimenten vorkommenden Stoffe auf chemischem Wege nachweist, ist bereits im ersten Theile ausführlich bei den betreffenden Verbindungen angegeben. Wir kommen übrigens in späteren Paragraphen darauf zurück.

§. 136.

Zufällige Bestandtheile des Harns.

Von den durch die Nahrung, durch Einverleibung von Arzneimitteln und Giften u. s. w. von aussen eingeführten Stoffen finden sich viele im Harn unverändert wieder, andere erleiden im Organismus Umsetzungen, in Folge deren sie nicht als solche, sondern in ihren Umsetzungsproducten im Harn erscheinen; wieder andere endlich lassen sich im Harne weder unverändert noch metamorphosirt nachweisen.

Eine nähere Darlegung dieser Verhältnisse findet man in den grösseren Lehrbüchern der physiologischen Chemie. Für den Zweck dieses Werkchens wird es genügen, Nachstehendes hervorzuheben.

Kohlensaure Alkalien erscheinen unverändert im Harne und bedingen alkalische Reaction desselben; ähnlich wirken an kohlensauren Alkalien reiche Mineralquellen (z. B. Vichy-Wasser); ebenso finden sich die salpetersauren und borsauren Alkalien im Harne wieder. Das Gleiche endlich gilt vom Jod- und Bromkalium, welche beiden Verbindungen sehr bald nach ihrer Einverleibung sich im Harne nachweisen lassen.

Von den Metallgiften und metallischen Arzneimitteln lassen sich Arsen, Antimon, Quecksilber, Blei, Kupfer und Wismuth im

Harne nach ihrer Einverleibung nachweisen, aber meist nur in sehr geringer Menge und zwar nur dann, wenn die betreffenden Metalle dem Organismus entweder in sehr grossen Dosen einverleibt werden, oder wenn der Organismus durch längere Zeit kleine Mengen derselben aufnahm. Ueber die Verbindungsverhältnisse, in welchen diese Metalle im Harn erscheinen, ist wenig festgestellt.

Wenigstens zum Theil unverändert erscheinen ferner im Harne wieder: Oxalsäure, Weinsäure (nur zum geringeren Theile, zum grösseren oxydirt), Chinin, Morphin, Strychnin, die Pigmente von Gummi-Gutt und Rheum, die ätherischen Oele von Rad. Valerianae, Knoblauch, Asa foetida, Castoreum, Safran und Terpentin.

Metamorphosirt erscheinen: freies Jod als Jodnatrium, Schwefelkalium als schwefelsaures Kali, Gerbsäure als Gallussäure, Bittermandelöl und Benzoësäure als Hippursäure, Aepfelsäure als Bernsteinsäure, ebenso Asparagin, Salicin als salicylige und Salicylsäure, Santonin als rothgelbes Pigment (wahrscheinlich als Chrysophansäure), neutrale pflanzensaure Alkalien als kohlensaure Alkalien; letztere machen natürlich den Harn ebenfalls alkalisch.

§. 137.

Chemische Untersuchung des Harns.

Der Harn erleidet unter dem Einflusse gewisser physiologischer Verhältnisse und bestimmter Krankheiten so zahlreiche, und nicht selten charakteristiche Veränderungen seiner Zusammensetzung, dass seine chemische Untersuchung vielfaches physiologisches und ärztliches Interesse darbietet und mit zu den häufigsten Aufgaben gehört, die Physiologie und Pathologie der Chemie stellen.

Die Untersuchung des Harns bezweckt entweder nur seine qualitative Analyse, d. h. die Ermittelung der in ihm enthaltenen Stoffe, oder sie schliesst auch die Gewichtsbestimmung der wesentlicheren Bestandtheile in sich ein: quantitative Analyse.

Erstere genügt, wo es sich zunächst nur um solche Veränderungen des Harns handelt, die durch die Gegenwart, der normalen Zusammensetzung fremder Stoffe bedingt werden.

Nicht selten aber besteht die Mischungsveränderung des Harns darin, dass seine normalen Bestandtheile in einem abnormen quantitativen Verhältnisse vorhanden sind. Hier kann natürlich nur die quantitative Analyse Aufschluss geben.

Gewisse Veränderungen endlich beziehen sich zunächst auf die physikalischen Charaktere des Harns, auf seine Farbe, seinen Geruch und seine Reaction auf Pflanzenpapiere; auch auf diese Verhältnisse muss daher bei der Untersuchung des Harns Rücksicht genommen werden.

Es ist Sache der Physiologie und Semiotik, die Bedingungen festzustellen und zu verwerthen, unter denen die oben angedeuteten Veränderungen des Harns stattfinden; es ist Sache der Pathologie, den Causalnexus zwischen letzteren und gewissen Krankheitsformen zu ermitteln; es ist dagegen Sache der Chemie, diese Veränderungen selbst nachzuweisen.

§. 138.

Qualitative Analyse des Harns.

Vor Allem trage man Sorge, dass der zu untersuchende Harn in einem reinen Glasgefässe gesammelt wird und möglichst frisch zur Untersuchung kommt. Ferner suche man einen Harn zu erhalten, der nicht zu wässerig ist, wie dies der Fall zu sein pflegt, wenn vorher grössere Quantitäten Getränk genossen wurden. Am besten eignet sich zu einer nur qualitativen Prüfung auf die einzelnen Bestandtheile der Morgenharn. Will man aber ein Bild erhalten von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Harns innerhalb einer gewissen Zeit, so muss der Harn von 24 Stunden gesammelt und der Untersuchung unterworfen werden.

Schreitet man zur Untersuchung selbst, so beginne man mit der Prüfung der physikalischen Charaktere.

Man bemerke sich Farbe, Klarheit oder Trübung, Geruch, Reaction auf Pflanzenpapiere, wobei zu bemerken, dass im Falle alkalischer Reaction zu eruiren wäre, ob der Harn frisch gelassen ist, oder bereits längere Zeit gestanden hatte, wo dann die alkalische Reaction in der Zersetzung des Harnstoffs ihren Grund hat. Ob alkalische Reaction von Ammoniak oder von feuerbeständigen Alkalien herrührt, erkennt man am besten, indem man beobachtet, ob die Bläuung des gerötheten Lackmuspapiers beim Trocknen verschwindet oder nicht.

Die Farbe des Harns ist ausserordentlich verschieden und schwankt vom Blassgelben bis zum nahezu Schwarzen. Jul. Vogel hat für die verschiedenen Nüancen der Harnfarbe eine neun Nüancen enthaltende Farbentabelle entworfen.

Man schreitet hierauf zur weiteren Untersuchung.

Zu dem Ende fülle man den Harn in zwei hohe Cylindergläser und lasse die eine Parthie ruhig stehen, um bereits vorhandene, oder auch wohl sich später bildende Sedimente absetzen zu lassen, und dann der Prüfung unterwerfen zu können. Die zweite Parthie wird bei Gegenwart trübender Körper filtrirt, und zu folgenden Proben benutzt:

§. 139.

Prüfung auf die Normalbestandtheile.

a. Prüfung auf Harnstoff. Man benutzt dazu 15 bis 20 Grm. Harn und verfährt im Uebrigen nach §. 106. Es ist zur Uebung absolut

nothwendig, den Harnstoff in salpetersauren überzuführen, um sich mit den charakteristischen, mikroskopischen Krystallformen recht vertraut zu machen.

b. Prüfung auf Harnsäure. Zur Ermittelung der Harnsäure versetze man 30 bis 40 Grm. Harn mit Essigsäure, lasse 36 Stunden stehen, und prüfe die mittlerweile ausgeschiedenen Krystalle mikroskopisch und chemisch, wie es §. 93. 3. genau angegeben ist.

c. Prüfung auf Hippursäure. Um Hippursäure im menschlichen Harn nachzuweisen, bedarf man gewöhnlich bedeutendererMengen Harns. Um sie nachzuweisen, verfahre man genau so, wie es §. 96. S. 189. angegeben ist.

d. Prüfung auf Kreatinin. Da das Kreatinin im Harne nur in sehr geringer Menge vorkommt, müssen zum sichern Nachweise desselben grössere Mengen Harn in Arbeit genommen werden. 200 bis 300 Kubikcentimeter dürften jedoch nach den Erfahrungen Neubauer's in den meisten Fällen ausreichen. Man verfährt zum Nachweise des Kreatinins genau so, wie unter §. 113. S. 220. angegeben.

e. Prüfung auf Xanthin. Zum Nachweise dieses Harnbestandtheils sind grosse Massen Urin (nicht unter 50 Kilo) nöthig, man wird ihn daher auch nur dann versuchen, wenn solche Massen Harn zu Gebote stehen, und sich an den Nachweis ein besonderes Interesse knüpft. Man verfährt dann genau nach §. 107.

f. Prüfung auf oxalursaures Ammoniak. Auch hier hat man grosse Mengen Harn, nicht unter 100 Liter, nöthig, verfährt aber, wenn der Nachweis dieses Harnsäurederivates geführt werden soll, nach §. 94. S. 185.

g. Prüfung auf Indican. Hierzu reichen 20 bis 24 Tropfen des zu prüfenden Urins aus. Man vermischt sie mit 3 bis 4 Kubikcentimeter rauchender Salzsäure; ist viel Indican zugegen, so färbt sich die Mischung roth-violett bis intensiv blau. Bleibt die Reaction wegen zu geringer Menge des Indicans aus, so tritt sie oft noch nach Zusatz einiger Tropfen starker Salpetersäure ein. Vergleiche §. 126.

h. Prüfung auf oxalsauren Kalk. Oxalsaurer Kalk ist ein sehr häufiger Bestandtheil von Sedimenten, findet sich aber in jedem Harne auch gelöst vor, da das im menschlichen Harne so reichlich vertretene saure phosphorsaure Natron ein nicht unbedeutendes Lösungsvermögen für oxalsauren Kalk besitzt. Wie oxalsaurer Kalk in Sedimenten erkannt wird, ist weiter unten angegeben. Ist er aber gelöst, so genügt in der Regel die Abstumpfung der sauren Reaction des Harns durch einige Tropfen Ammoniak, um die Ausscheidung von Kalkoxalatkrystallen zu bewirken. Scheidet sich aber auch dann nichts aus, so verdampft man den Harn im Wasserbade zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit schwachem Weingeist, filtrirt und schüttelt mit Aether. In der weingeistigen Lösung zeigt sich bald ein Bodensatz, in welchem das Mikroskop schöne Kalkoxalatkrystalle nachweist (Lehmann). Siehe übrigens §. 89. S. 173.

i. **Prüfung auf Ammoniak.** Bezüglich dieses Nachweises vergleiche §. 33.

k. **Prüfung auf anorganische Harnbestandtheile.** Den Nachweis, dass der Harn überhaupt solche Bestandtheile enthält, liefert man dadurch, dass man 30 bis 40 Grm. Harn im Sandbade zur Trockne verdampft, und den Rückstand in einem Porzellanglühtiegel vorsichtig verkohlt. Die erhaltene Kohle extrahirt man mit Wasser, filtrirt und verdunstet zur Trockne, wo dann die löslichen Harnsalze: Chlornatrium, schwefelsaure Alkalien, phosphorsaures Natron, als weisse Salzmasse zurückbleiben. In der wässerigen Lösung derselben weist man, nach dem Ansäuren mit Salpetersäure, Chlor durch salpetersaures Silber, Schwefelsäure durch Chlorbaryum, Kali in der möglichst concentrirten Lösung durch Platinchlorid, Natron durch die intensiv gelbe Färbung nach, welche die Gasflamme annimmt, wenn man die in die Lösung getauchte Spitze eines Platindrahtes in dieselbe bringt. Betrachtet man dann die Flamme durch ein blaues Glas, so verschwindet das Gelb, dagegen tritt das Violett der Kaliflamme hervor. Zur Prüfung auf Phosphorsäure versetzt man eine Probe der wässerigen Lösung mit einem klaren Gemisch von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak, oder man prüft die Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak.

Die rückständige Kohle, die in Wasser unlöslichen anorganischen Salze des Harns: phosphorsaure alkalische Erden und Spuren von Eisenoxyd und Kieselerde enthaltend, wird mit Salzsäure extrahirt, welche die in Wasser unlöslichen Salze aufnimmt. In der filtrirten salzsauren Lösung weist man den Kalk nach dem Vermischen derselben mit überschüssigem essigsaurem Natron durch oxalsaures Ammoniak, die Phosphorsäure durch Eisenchlorid nach; die Magnesia, indem man einen Theil der salzsauren Lösung mit überschüssigem essigsaurem Natron und ein paar Tropfen Eisenchlorid stark kocht, vom phosphorsauren und basisch-essigsauren Eisenoxyd abfiltrirt, aus dem Filtrate den Kalk durch oxalsaures Ammoniak ausfällt, abermals filtrirt, und im Filtrate die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak nachweist.

Die Spuren von Eisen sind in der Regel äusserst gering, und nur durch Rhodankalium nachzuweisen. Zum Nachweise der Kieselerde bedarf es grösserer Harnmengen, die dann in Platingefässen abgedampft und verkohlt werden müssen.

Nähere Anweisung zur Anstellung dieser Versuche findet man in den §§. 18 bis 43 gegeben.

Man kann übrigens die wesentlichen anorganischen Bestandtheile des Harns auch in diesem selbst nachweisen (vgl. §. 133), so Chlor durch salpetersaures Silber, Schwefelsäure durch Chlorbaryum, Phosphorsäure durch Eisenchlorid und Essigsäure, phosphorsaure alkalische Erden durch den flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen des Harns mit kaustischem Kali oder Ammoniak entsteht, Kalk durch oxalsaures Ammoniak, Kali, indem man den Harn mit etwas Salzsäure versetzt, hierauf Platin-

chlorid, und ein etwa dem Harnvolum gleiches Volum einer Mischung von Alkohol und Aether hinzufügt; nach einigen Stunden hat sich ein gelber Absatz von Kaliumplatinchlorid (mit etwas Ammoniumplatinchlorid) gebildet.

Zum Nachweise des Chlornatriums verdunstet man eine Harnprobe auf dem Objectgläschen des Mikroskops bis nahe zur Trockne. Sehr bald lassen sich dann die charakteristischen Würfel und Octaëder des Kochsalzes unter dem Mikroskope nachweisen.

Dass im Harne ein Theil der Phosphorsäure an Kalk und Magnesia, ein anderer aber an Alkalien gebunden ist, erfährt man, indem man den Harn mit Aetzammoniak übersättigt und erwärmt: es fällt sämmtliche an Kalk und Magnesia gebundene Phosphorsäure als phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia heraus. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak, wodurch nun der an Alkalien gebunden gewesene Antheil der Phosphorsäure herausfällt.

§. 140.

Prüfung auf abnorme Bestandtheile.

Diese Prüfung ist von ungleich grösserer Wichtigkeit, da es sich hier um die Ermittelung der Gegenwart, oder Abwesenheit von Stoffen handelt, die für die ärztliche Diagnostik zum Theil von hervorragender Bedeutung sind. Die zweckmässigsten Methoden dazu sind grösstentheils schon im ersten Theile ausführlich beschrieben, so dass auf die betreffenden Paragraphen verwiesen werden kann.

1. Prüfung auf Albumin. Albumin fehlt im normalen Harn durchaus; sein Auftreten im Harn ist stets eine pathologische Erscheinung. Besonders wichtig ist sein constantes Auftreten im Harn bei *Morbus Brighti* und anderen Nierenkrankheiten; es findet sich darin aber auch in Folge der verschiedensten Kreislaufstörungen, bei exanthematischen Fiebern, Rückenmarkslähmungen u. s. w.

Der Nachweis geschieht nach §. 45 S. 93. Beobachtet man bei dem Versuche die nöthigen Cautelen, versäumt nicht, den Harn, falls er nicht bereits sauer sein sollte, mit 1 oder 2 Tröpfchen Essigsäure anzusäuern, und prüft einen beim Kochen sich bildenden Absatz mit Salzsäure, sowie eine zweite Probe des Harns mit Salpetersäure, so ist die Probe entscheidend. Eine blosse Trübung könnte möglicherweise auch von Met- oder Paralbumin, oder von caseïnähnlichen Albuminaten herrühren. Wie man sich hiervon überzeugt, ist §. 45 S. 93 genau beschrieben.

2. Prüfung auf Traubenzucker. Constant tritt der Traubenzucker im Harne, und zwar nicht selten massenhaft bei Diabetes mellitus (Zuckerharnruhr) auf. Diabetischer Harn ist gewöhnlich sehr blass, von

oft ins Grünliche ziehender Farbe, von sehr hohem specifischem Gewichte (1,030 bis 1,052), von eigenthümlichem Geruche und nicht selten Opalescenz zeigend. Er reagirt, frisch gelassen, selten stark sauer, meist nur schwach sauer, aber öfters auch neutral oder schwach alkalisch, wird jedoch, wenn er sich zu zersetzen beginnt, in Folge der Bildung von Milchsäure und flüchtigen Fettsäuren stark sauer. Seine Menge ist meist ausserordentlich vermehrt, meist um das Doppelte und Dreifache der normalen (20 bis 25 Kilo täglich).

Der chemische Nachweis geschieht genau nach §. 64, I, S. 131 und ist eben so sicher als leicht, wenn es sich nicht um „zweifelhafte Spuren" handelt. Enthält dagegen der auf Zucker zu prüfende Harn Albumin, so muss dieses, durch Aufkochen des mit ein paar Tröpfchen Essigsäure versetzten Harns, erst coagulirt und das Filtrat vom Albumincoagulum zur Prüfung auf Zucker verwendet werden. Auf Zucker zu prüfender Harn ist fernerhin stets frisch in Untersuchung zu nehmen.

3. Prüfung auf Inosit. Inosit wurde im Harn bisher selten beobachtet, theils als Begleiter von Traubenzucker, theils von Albumin. Zum Nachweise verfährt man wie folgt:

Der Harn, von vorhandenem Albumin vorher durch Aufkochen unter Zusatz geringer Mengen von Essigsäure befreit, wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt und so lange mit Bleiessig versetzt, wie noch ein Niederschlag entsteht. Der Bleiessigniederschlag, welcher den Inosit an Bleioxyd gebunden enthält, wird gut ausgewaschen und, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man filtrirt das Schwefelblei ab, wobei sich aus dem Filtrate gewöhnlich etwas Harnsäure abscheidet; nach Entfernung derselben durch abermalige Filtration concentrirt man die Flüssigkeit durch Abdampfen auf dem Wasserbade und versetzt mit dem drei- bis vierfachen Volumen kochenden Alkohols. Entsteht hierbei ein starker, am Boden des Glases haftender Niederschlag, so giesst man die alkoholische Lösung einfach ab, entsteht aber eine flockige Trübung, so filtrirt man durch einen erwärmten Trichter und lässt das Filtrat erkalten. Nach 24stündigem Stehen setzt sich der Inosit in blumenkohlartigen Krystallaggregaten ab, die nach §. 66 näher zu prüfen sind.

4. Prüfung auf Fleischmilchsäure. Milchsäure, im vergohrenen, diabetischen Harne niemals fehlend, findet sich im frischen Harne nur pathologisch jedoch selten. Von diagnostischer Bedeutung ist ihr reichliches Auftreten im Harne nach schweren Fällen von Phosphorvergiftung. Auch im Harne Rhachitischer und Leukämischer wurde sie, wenngleich nur sehr vereinzelt, nachgewiesen.

Zu ihrem Nachweise verfährt man entweder genau so, wie §. 87 S. 167 angegeben, oder wie folgt:

Der Harn wird im Wasserbade stark concentrirt, noch warm mit 95procentigem Weingeist versetzt, in einem geräumigen Kolben zum Sieden gebracht und so lange mit neuen Mengen Alkohols vermischt, als

noch ein erheblicher Niederschlag entsteht. Die nach 24stündigem Stehen klar abgegossene Alkohollösung wird zur Syrupsconsistenz verdunstet, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Der Aether hinterlässt nach dem freiwilligen Verdunsten einen stark sauren, braunen Syrup, welcher beim Verdünnen mit Wasser ölige, braune Tröpfchen abgiebt, welche abfiltrirt werden. Man fällt mit Bleizucker die färbenden Materien aus, sodann mit Bleiessig, entbleit die filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff, und verdunstet das Filtrat im Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatze so lange, bis alle Essigsäure verflüchtigt ist. Der Rückstand ist fast reine Milchsäure, und kann zur Darstellung des Barytsalzes und dieses, weiterhin zur Darstellung des Zink- und Kupfersalzes benutzt werden (Schultzen).

5. Prüfung auf Fette und flüchtige Fettsäuren. Fett findet sich im Harne sehr selten, am häufigsten noch bei Fettentartung der Nieren und der sonstigen Harnorgane. Wenn der Harn durch bedeutenden Fettgehalt milchig getrübt erscheint, so nennt man ihn Urina chylosa. Von flüchtigen Säuren ist präformirt, d. h. an Basen gebunden, im Harne hier und da Buttersäure gefunden. Nicht zu geringe Mengen Fett lassen sich immer am sichersten durch das Mikroskop nachweisen, indem die charakteristische Form, und das starke Lichtbrechungsvermögen der Fetttropfen und Fettkügelchen eine Verwechslung kaum zulassen. Soll das Fett aber chemisch nachgewiesen werden, so verdunstet man den Harn im Wasserbade zur Trockne, erhitzt ihn noch einige Zeit auf eine Temperatur von + 110° C., extrahirt den Rückstand wiederholt mit Aether, und verdunstet den ätherischen Auszug bei gelinder Wärme. Der Rückstand kann wieder mikroskopisch geprüft werden, macht, wenn er aus Fett besteht, auf Papier Fettflecken und entwickelt, der trockenen Destillation unterworfen, Acroleïn. Bezüglich der charakteristischen mikroskopischen Formen der Fette vergl. Robin et Verdeil, Atlas und Funke, Atl. 2. Aufl.

Flüchtige Fettsäuren weist man nach, indem man einige hundert Kubikcentimeter Harn mit etwas Schwefelsäure der Destillation unterwirft und das Destillat nach §. 77 näher prüft.

6. Prüfung auf Bernsteinsäure. Bernsteinsäure wurde wiederholt im menschlichen Harne bei fleisch- und fettreicher Nahrung, sowie nach dem Genusse von Spargeln und grösserer Mengen von äpfelsaurem Kalk aufgefunden. Die Methode des Nachweises findet man genau in §. 88. S. 170 angegeben.

7. Prüfung auf Benzoësäure. Sie scheint im menschlichen Harne nur nach Zersetzung der Hippursäure als Spaltungsproduct derselben, und nach sehr reichlichem Genusse von Benzoësäure aufzutreten. Bezüglich ihres Nachweises vergleiche man §. 86.

8. Prüfung auf Gallensäuren. Gallensäuren, d. h. glyko- und taurocholsaure Alkalien finden sich im Harne, meist aber nur in sehr

geringen Mengen bei Icterus und acuter Leberatrophie. Ausführliche Anleitung zu ihrem Nachweise findet sich in §. 103.

9. Prüfung auf Gallenpigmente. In seltenen Fällen kommen Spuren von Gallenpigmenten im Harn ganz gesunder Personen vor, namentlich in tropischen Klimaten und in der heissen Jahreszeit; in grösserer Menge finden sie sich bei Icterus aus den verschiedensten Veranlassungen. Solcher Harn ist meist stark tingirt: safrangelb, dunkelbraun, gelbbraun bis grünbraun von Farbe; enthält er Sedimente, so sind auch diese meist gelb bis braun gefärbt. Wird solcher Harn umgeschüttelt, so bildet sich ein gelber bis grünbrauner Schaum an seiner Oberfläche, und führt man einen Streifen ungeleimten Papieres ein, so wird dieses deutlich gelb gefärbt. Das Verfahren zur exacten Prüfung auf Gallenpigmente findet sich in §. 124 genau beschrieben, wozu aber zu bemerken ist, dass zuweilen Urine, die alle obigen Merkmale zeigen, die charakteristische Reaction mit salpetriger Säure haltender Salpetersäure, und auch die meisten übrigen im angezogenen §. aufgeführten Reactionen nicht geben, wahrscheinlich in Folge weiterer Veränderungen des Farbstoffs.

10. Prüfung auf Cystin. Cystinhaltiger Harn scheint im Allgemeinen selten zu sein, wie denn auch Cystin-Harnsteine zu den grossen Seltenheiten zählen. Meist scheidet solcher Harn bald nachdem er gelassen, Cystin als Sediment ab, hält aber auch zuweilen dasselbe längere Zeit gelöst. Cystinhaltiger Harn soll grünliche Färbung zeigen und fötid riechen, doch reagirt er meist sauer. Der Morgenharn scheint die grösste Menge von Cystin zu enthalten. Wie das Cystin in Sedimenten nachgewiesen wird, ist weiter unten §. 142, I., 3, näher erörtert. Das im Harne gelöste Cystin kann durch Essigsäure daraus präcipitirt werden, und wird dann ebenfalls an seiner charakteristischen Krystallform, sowie an seinem Verhalten zu Kali und Bleioxyd erkannt. Vergleiche §. 118. Den Harn selbst mit Kali zu versetzen und mit Bleioxyd zu kochen, kann, sofern im Harne Albuminate enthalten sind, zu Täuschungen Veranlassung geben, da diese ebenfalls aus kalischen Bleioxydlösungen Schwefelblei abscheiden. Soll diese Probe angestellt werden, so müssen jedenfalls die Albuminate vorher entfernt sein.

11. Prüfung auf Leucin und Tyrosin. Leucin und Tyrosin finden sich im Harn im Allgemeinen ziemlich selten, allein nahezu constant bei acuter Leberatrophie und zwar oft so reichlich, dass ein einziger Tropfen derartigen Harns zu einem Brei von Leucin- und Tyrosinkrystallen erstarrt. Zuweilen scheidet sich das Tyrosin als Sediment aus. Wie es in Sedimenten erkannt wird, ist weiter unten angegeben. Um die im Harne gelösten Antheile von Leucin und Tyrosin nachzuweisen, wird der Harn bei gewöhnlich gleichzeitig vorhandenem Albumingehalte desselben durch Aufkochen zuerst vom Albumin befreit, und auf dem Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft. Es scheidet sich dann nach mehrstündigem Stehen das Tyrosin theils in Häuten an der Oberfläche, theils als lockeres, krystallinisches Sediment ab. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter,

löst sie in möglichst wenig Natronlauge, und versetzt die Lösung mit essigsaurem Ammoniak, wodurch das Tyrosin, als in Ammoniak viel weniger löslich wie in Natron, gefällt wird. Nach §. 115 kann das so gereinigte Tyrosin näher geprüft werden. Die Mutterlauge von der Tyrosinkrystallisation erstarrt beim weiteren Eindampfen zu einem dicken Brei von Leucin mit etwas Tyrosin. Man reinigt das auf ein Filter gebrachte (und am besten unter Anwendung der Wasserluftpumpe von der Mutterlauge befreite) Leucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist, und studirt es nach §. 114 näher (O. Schultzen).

Oder man fällt den Harn (nach vorgängiger Coagulaton etwa vorhandenen Albumins) mit Bleiessig, filtrirt, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdunstet im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem, starkem Weingeist aus, welcher das Leucin aufnimmt, das Tyrosin aber ungelöst lässt. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheidet sich das Leucin grösstentheils nun schon reiner aus, und kann mikroskopisch und chemisch näher geprüft werden. Den Rückstand behandelt man mit Ammoniak oder kochendem Wasser, worin sich das Tyrosin löst und beim Erkalten der Lösungen oder Verdunsten derselben auskrystallisirt. Es ist natürlich näher nach §. 115 zu prüfen (Hoppe-Seyler).

12. Prüfung auf Hämoglobin (Blut). Bluthaltiger Harn ist keine Seltenheit und stets ein Beweis, dass in irgend einer Parthie der harnbereitenden Organe eine Blutung in die Harnwege stattgefunden hat. Es sind aber hier verschiedene Fälle möglich: a) der Harn enthält Blut als solches, d. h. mit allen seinen Bestandtheilen und insbesondere mit seinen charakteristischen Formelementen: den Blutkörperchen; b) der Harn enthält Blutfarbstoff (Hämoglobin) und dessen Zersetzungsproducte, aber keine unzerstörten Blutzellen; c) der Harn enthält auch kein unzersetztes Hämoglobin mehr, wohl aber dessen charakteristisches Zersetzungsproduct: Hämatin.

Bluthaltiger Harn ist von dunkler Färbung, zuweilen rein blutroth, zuweilen rothbraun, braunschwarz, ja dintenschwarz; enthält er unzersetzte Blutzellen, so setzen sich diese als hellrothes Sediment zu Boden. In sauer reagirendem Harne erhalten sich dieselben einige Zeit, wird aber der Harn alkalisch, so werden sie ziemlich rasch zerstört.

Enthält der Harn noch unzerstörte Blutzellen, so ist der kürzeste und sicherste Weg ihrer Erkennung die mikroskopische Untersuchung. Die charakteristische Gestalt der Blutzellen, vergleiche Funke, Atlas, 2. Aufl. Tafel XI, Fig. 1, 2, 5, 6 lässt für den einigermaassen Geübten keine Verwechselung zu. Die Gegenwart des Hämoglobins lässt sich aber auch sehr rasch und sicher, wenn die Menge desselben nicht eine nur spurenweise ist, spectralanalytisch nachweisen. Vergleiche §. 49, S. 106.

Zu diesem Zwecke stellt man den Spectralapparat so auf, wie es in Fig. 31 versinnlicht ist. Man beleuchtet die Scala des Apparates mittelst einer Gas- oder Kerzenflamme, und stellt vor den Spalt eine Petroleum- oder Argandgaslampe so auf, dass das Licht derselben nur durch einen

seitlich angebrachten Ausschnitt eines Blechschirmes in den Apparat gesendet wird, wie dies alles Fig. 31 versinnlicht. Man beobachtet nun, ob im Beobachtungsfernrohre das vollständige Spectrum erscheint, was natürlich nur bei richtiger Lampenstellung der Fall ist. Man stellt hierauf die Scala so ein, dass die Frauenhofer'sche Linie *D*, oder was dasselbe ist, die gelbe Natronlinie, mit einem bestimmten Theilstriche der Scala, zweckmässig mit 5 bei den kleineren, und mit 50 bei den grösseren Apparaten genau zusammenfällt, füllt den zu prüfenden Harn in das Hämatinometer Fig. 30 u. 31, S. 39 und stellt dasselbe ganz nahe vor den Spalt des Rohres *A* zwischen diesen und die Beleuchtungsflamme. Enthält der Harn unzersetztes Hämoglobin in nicht zu grosser Menge, so erscheinen alsbald die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen des Hämoglobins zwischen den Linien *C* und *D*. Vergl. §. 49, S. 106 und die Spectraltafel II. Ist der Blutgehalt des Harns aber sehr bedeutend, so erscheint das ganze Spectrum sehr verdunkelt, und es treten die Absorptionsstreifen erst auf, nachdem man durch allmähliches Verdünnen mit Wasser das Spectrum aufgehellt hat. Ist dagegen der Hämoglobingehalt sehr gering, so gelingt es zuweilen, die Streifen dadurch sichtbar zu machen, dass man den Harn in dickerer Schicht, z. B. in einer Proberöhre, vor den Spalt bringt.

Enthält der Harn keine unzerstörten Blutzellen mehr, ist er alkalisch und missfarbig, so treten auch die Hämoglobinstreifen nicht mehr auf, denn er enthält dann nur noch die Zersetzungsproducte des Hämoglobins, worunter Hämatin. In diesem Falle erscheint bei der spectralanalytischen Prüfung der Absorptionsstreifen des Hämatins in alkalischer Lösung zwischen *C* und *D* (vergl. §. 50, S. 109), aber nur dann, wenn die Menge des vorhandenen Hämatins nicht zu gering ist, denn dieser Streifen zeigt sich nur bei einer gewissen Concentration alkalischer Hämatinlösungen. Fügt man zu dem Harne im Hämatinometer etwas Schwefelammonium, so treten häufig auch dann, wenn der obenerwähnte zwischen *C* und *D* liegende Streifen des Hämatins nicht wahrgenommen werden konnte, zwei Absorptionsstreifen auf, und zwar sehr dunkel und zwischen *D* und *E* liegend. Der eine, breitere, beginnt unmittelbar hinter *D* (γ), der andere liegt nahe bei *E* (δ) und ist viel schmaler (reducirtes Hämatin). Vgl. Spectraltafel II.

Das Hämatin lässt sich endlich auch noch in sehr verdünnter Lösung im Harne durch folgendes Verfahren spectralanalytisch nachweisen. Man versetzt den zu prüfenden Harn mit Eisessig, hierauf mit dem mindestens gleichen Volumen Aether in einem Stöpselcylinder und schüttelt tüchtig durch, wobei vorhandenes Hämatin in den Aether übergeht, und denselben deutlich röthlich färbt. Bringt man den abgehobenen Aether in das Hämatinometer und untersucht spectroskopisch, so sieht man nun zwei charakteristische Absorptionsstreifen, einen sehr deutlichen, die Linie *C* im Roth deckenden, und einen etwas diffuseren im Grün vor der Linie *E*; ein dritter zwischen *b* und *F* ist meist sehr wenig deutlich (F. Nawrocki). Meinen Erfahrungen zufolge ist es bei einiger Verdünnung der ätherischen Hämatinlösung nothwendig, dieselbe in dickerer Schicht, etwa

in einer Proberöhre, zu prüfen, und tritt bei den kleineren Apparaten nur der Streifen im Roth deutlich und scharf hervor. Vgl. Spectraltafel. II.

Bluthaltiger Harn, gleichgültig, ob er noch unzersetztes Hämoglobin enthält oder nicht, enthält natürlich Albumin und liefert daher mit Essigsäure angesäuert, beim Kochen ein Coagulum von Albumin und Hämatin von brauner Farbe, welches beim Trocknen nahezu schwarz wird. Schwefelsäurehaltiger Alkohol entzieht dem ausgewaschenen Coagulum Hämatin, die Flüssigkeit färbt sich roth bis rothbraun, liefert bei hinreichender Concentration im Spectralapparate den charakteristischen Absorptionsstreifen saurer Hämatinlösungen, vergl. Spectraltafel II, und giebt abgedampft und eingeäschert, eine eisenoxydhaltige Asche.

13. Prüfung auf kohlensaures Ammoniak. Wenn es sich um die Gegenwart grösserer Mengen von kohlensaurem Ammoniak im Harne handelt, so ist zu berücksichtigen, dass gefaulter, alkalisch gewordener Harn in Folge der Zersetzung des Harnstoffs stets kohlensaures Ammoniak enthält. Vgl. §. 131. Zuweilen enthält aber bereits der frisch gelassene Harn kohlensaures Ammoniak. In diesem Falle ist er trübe, sedimentirend, riecht ammoniakalisch, reagirt stark alkalisch und braust mit Säuren. Erwärmt man ihn mit Natron- oder Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak. Ob die alkalische Reaction des Harns von fixen kohlensauren Alkalien (nach dem Genusse von kohlensauren Alkalien, pflanzensauren Alkalien, alkalinischen Mineralwässern), oder aber von kohlensaurem Ammoniak herrührt, erkennt man leicht daran, dass im letzteren Falle die Bläuung gerötheten Lackmuspapieres, und die Bräunung des Curcumapapiers beim Liegen an der Luft wieder verschwindet, im ersteren dagegen nicht. Das Alkalischwerden des Harns in der Blase durch Bildung von kohlensaurem Ammoniak ist eine ärztlich bedenkliche Erscheinung.

Um Ammoniaksalze, nämlich kohlensaures Ammoniak, im faulenden Harn nachzuweisen, bedarf man keiner empfindlichen Methode. Der Geruch verräth das vorhandene Ammoniak bereits; erwärmt man derartigen, alkalisch reagirenden Harn mit Natronlauge, so tritt der Ammoniakgeruch noch penetranter hervor. Versetzt man solchen Harn endlich mit Salzsäure, so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen.

Wenn aber die Frage entsteht, ob frisch gelassener, normaler, sauer reagirender Harn geringe Mengen von Ammoniaksalzen enthält, so wird die Beantwortung derselben durch den Umstand sehr erschwert, dass der Harnstoff, welcher sich bei der Fäulniss des Harns (vgl. §. 106 u. 131) in Ammoniak und Kohlensäure spaltet, in seinen wässerigen Lösungen schon auf Zusatz von kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, oder auch wohl phosphorsaurem Natron etwas Ammoniak entwickelt.

Die geringsten Mengen aus dem Harn abdunstenden Ammoniaks ermittelt man in nachstehender Weise:

a. Man nimmt eine flache Glasdose mit übergreifendem, aufgeschmirgeltem Deckel, und klebt an die innere Fläche des letzteren mit Wachs

eine weisse Porzellanschale, die mit sehr verdünnter, durch das Nessler'sche Reagens (§. 14, S. 52) ammoniakfrei befundener Schwefelsäure befeuchtet wird. Man giebt nun den zu prüfenden Harn in die Dose, setzt den mit etwas Oel bestrichenen Deckel auf, und lässt den Apparat in einem mässig warmen (18 bis 20° C.) Zimmer eine Stunde stehen. Hierauf nimmt man den Apparat auseinander und tröpfelt auf die Schale das Nessler'sche Reagens, wo, wenn Ammoniak abgedunstet ist, röthliche Färbung sofort eintreten wird (Brücke).

b. Man versetzt etwa 200 Kubikcentimeter des zu prüfenden Harns mit Alkohol, filtrirt eine etwa entstehende flockige Trübung ab, und fügt zum Filtrat Platinchlorid. Nachdem sich der Niederschlag: Kalium- mit etwas Ammoniumplatinchlorid, abgesetzt hat, giesst man die darüber stehende Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag durch Decantation mit Alkohol, trocknet ihn bei 100° C., und erhitzt ihn in einem vollkommen trockenen Glasrohre zum schwachen Glühen. Enthält er Ammoniumplatinchlorid, so sublimirt Salmiak in weissen, federartig gereihten Nadeln, welche sich im kalten Theile des Röhrchens als Sublimat anlegen (Heintz, Hoppe-Seyler).

c. Man lässt frisch gelassenen Harn bei Winterkälte, oder in einer künstlichen Kältemischung gefrieren und wieder aufthauen, wobei sich die harnsauren Salze einschliesslich des vorhandenen harnsauren Ammoniaks ausscheiden. Man sammelt sie auf einem Filter, wäscht mit Wasser aus, und behandelt sie mit Salzsäure. Man filtrirt die ausgeschiedene Harnsäure ab, fällt das Filtrat mit Platinchlorid, und erhält so einen Niederschlag, welcher auf die Gegenwart von Ammoniumplatinchlorid, wie unter (*b*) angegeben, geprüft wird (Wicke).

14. Prüfung auf Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff findet sich im Harne ziemlich selten, am häufigsten noch bei Blasenleiden, Lähmungen, meist bei gleichzeitiger Anwesenheit von zersetztem Eiter. Der Schwefelwasserstoff giebt sich schon durch den Geruch zu erkennen. Sicherer erkennt man ihn durch die Schwärzung eines darüber gehaltenen, mit Bleilösung getränkten Papierstreifens. Man bringt am zweckmässigsten den Harn in ein Glaskölbchen, und klemmt mittelst eines lose aufsitzenden Stopfens den Streifen Bleipapier so in den Hals desselben ein, dass er von der Flüssigkeit nicht benetzt wird. Erwärmt man nun den Harn gelinde, so tritt bald Bräunung und Schwärzung des Papierstreifens ein.

§. 141.

Qualitative Untersuchung der Harnsedimente.

Hat sich in der ersten Parthie Harn, welche der Ruhe überlassen war, ein Sediment gebildet, oder ein schon vorhanden gewesenes vollkommen abgesetzt, so schreite man zur Prüfung desselben. Man giesse den überstehenden Harn, nachdem man die physikalischen Charaktere des Sediments: Farbe, Ansehen etc. notirt hat, möglichst vollständig

ab, und bringe den Rest in ein spitz zulaufendes Kelch- oder Champagnerglas. Nach kurzer Zeit hat sich das Sediment in der Spitze abgesetzt, und es kann nun die noch überstehende Flüssigkeit durch die Pipette entfernt werden. Ein Tröpfchen der rückständigen, gut umgeschüttelten, das Sediment enthaltenden Flüssigkeit, bringt man dann auf ein Objectgläschen zur mikroskopischen Analyse. Das Uebrige, mit Ausnahme eines kleinen Theils, den man bei Seite stellt, sammle man auf einem Filter, trockne es und verwende es zu den durch die Natur des Falls bedingten Reactionen.

Man beginne das Studium etwa vorhandener Sedimente stets mit ihrer mikroskopischen Untersuchung.

Es sind nun folgende Fälle möglich: a) das Sediment ist krystallisirt, d. h. zeigt sich unter dem Mikroskope aus gut entwickelten Krystallen bestehend; b) es ist amorph, d. h. entwickelte Krystalle lassen sich darin durch das Mikroskop nicht nachweisen; c) es besteht aus organisirten, histologisch entwickelten Gebilden; d) es finden sich alle diese Formen neben einander.

Krystallisirte Sedimente können bestehen aus:

Harnsäure, oxalsaurem Kalk, Cystin, Hippursäure, Tyrosin, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, phosphorsaurem Kalk, Hypoxanthin (?).

Amorphe Sedimente können enthalten:

Harnsaure Salze (harnsaures Natron, Kali, Ammoniak, harnsauren Kalk, letzteren sehr selten); phosphorsaure alkalische Erden (Kalk und Magnesia).

Organisirte Sedimente können bestehen aus:

Pflaster- und Cylinderepithelien, Schleim- und Eiterzellen, Blutzellen und Faserstoffcoagulis, Epithelialcylindern der Bellini'schen Röhrchen, Exsudatpfröpfen aus denselben, oder sehr durchsichtigen hyalinen Schläuchen, — Samenfäden (Spermatozoïden), Sarcina ventriculi, hier Harnsarcine, — Fadenpilzen und Infusorien.

§. 142.

I. Krystallisirte Sedimente.

1. Sedimente von reiner Harnsäure. Dieselben sind bei acuten fieberhaften Krankheiten, bei Gicht und Rheumatismus ziemlich häufig, setzen sich aber auch aus normalem Harne nach längerem Stehen vor der alkalischen Harngährung ab.

Harn, der Harnsäuresedimente absetzt, ist gewöhnlich von gesättigter Färbung, und reagirt meist stark sauer. Das Sediment ist niemals farblos, bisweilen wohl blass, gemeinhin aber von hochgelber Farbe und von sandigem, meist schon dem freien Auge krystallinischem Ansehen.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Sie ergiebt: Tafeln von rhombischem Habitus, gewöhnlich braungelb

bis schön goldgelb gefärbt von zuweilen bedeutender Grösse. Funke, Atl., 2. Aufl. Taf. XVII, Fig. 1 und 6; Taf. VII, Fig. 1 und 3. Robin et Verdeil, Atl., Pl. XI, Fig. 1 und 2, Pl. XII; Pl. XIII, Fig. 1 und 2. Bisweilen erscheint der Rhombus in der Weise modificirt, dass die stumpfen Winkel abgerundet sind, wodurch spindelförmige Gestalten entstehen. Funke, Taf. VII, Fig. 1; Robin und Verdeil, Pl. XI, Fig. 1 a, b, c, d, e; selten sind Formen, die fassförmigen kurzen Cylindern gleichen: Robin und Verdeil, Pl. XI, Fig. 2 e, sowie rosettenförmige Krystalldrusen, die, wie man sich durch Drücken und Verschieben der Deckblättchen überzeugen kann, ebenfalls aus rhombischen Tafeln von verschiedener Grösse bestehen, die auf ihren Kanten liegen und gegen einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt convergiren. Funke, Taf. VII, Fig. 3; Taf. XVII, Fig. 3; Robin und Verdeil, Pl. XI, Fig. 2 k; Pl. XIII, Fig. 1 f, g, h.

B. *Chemische Prüfung.*

a. Eine Probe des Sediments, auf Platinblech erhitzt, verbrennt ohne bemerklichen Rückstand unter Verbreitung eines blausäureähnlichen Geruchs.

b. Eine zweite Probe, mit Wasser gekocht, giebt an dieses nichts ab. Das Wasser trübt sich, nachdem es abfiltrirt ist, nach dem Erkalten nicht.

c. Eine dritte Probe giebt mit Salpetersäure die Murexidreaction. Vgl. §. 93, S. 177. In pathologischen Sedimenten ist freie Harnsäure selten allein vorhanden. Meist treten hier mit der Harnsäure auch harnsaure Salze und oxalsaurer Kalk auf.

2. Sedimente von oxalsaurem Kalk finden sich in saurem, neutralem und alkalischem Harne nicht selten, häufig mit Harnsäure und harnsauren Salzen gemengt. Reichlicheres Auftreten derartiger Sedimente ist bei den Aerzten unter dem Namen Oxalurie bekannt. Der Harn ist bei Oxalurie meist dunkel gefärbt, besitzt einen an Reseda oder Hagebutten erinnernden Geruch, und ist reich an Harnsäure und Harnstoff.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Kleine, zierliche, glänzende, durchsichtige, aber stark lichtbrechende, scharfkantige Quadratoctaëder, Briefcouverten gleichend. Die Form ist ausserordentlich charakteristisch und wäre höchstens mit Kochsalzoctaëdern zu verwechseln, die aber wegen der grossen Löslichkeit des Kochsalzes, in Sedimenten niemals vorkommen. Funke, Atl., Taf. XVII, Fig. 2; Taf. II, Fig. 1. Robin und Verdeil, Pl. VI, Fig. 2 und 3.

B. *Chemische Prüfung.*

a. Eine Probe des Sediments, auf Platinblech erhitzt, geht, wenn nur aus oxalsaurem Kalk bestehend, ohne Schwärzung in kohlensauren Kalk über. Die geglühte Probe, mit Salzsäure übergossen, braust daher auf.

b. Wasser löst das Sediment weder in der Kälte noch beim Kochen auf. Auch Essigsäure ist ohne Einwirkung.

c. Behandelt man das Sediment mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich auf, und wird aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak als weisser Niederschlag wieder gefällt.

3. Sedimente von Cystin. Von dem seltenen Vorkommen des Cy-

stins im Harn und von den Charakteren cystinhaltigen Harns wurde bereits §. 140 gehandelt.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Farblose, durchsichtige, sehr regelmässige, sechsseitige Tafeln von lamellöser Structur, meist sehr gleichmässig entwickelt und einzeln liegend, seltener in Gruppen vereinigt. Zuweilen haben diese Tafeln drei Seiten gegen die übrigen verkürzt, oder zwei verkürzt. Die Krystallflächen, auf welche das Licht schief auffällt, erscheinen sehr dunkel.

Aus ammoniakalischen Lösungen scheidet sich das Cystin in rectangulären und rhomboidischen Prismen aus. Funke, Atl., Taf. III, Fig. 6; Robin und Verdeil, Atl., Pl. XXXIII.

B. *Chemische Prüfung.*

Besteht das Sediment nur aus Cystin, so verbrennt:

a. Eine Probe desselben auf dem Platinbleche erhitzt, mit blaugrüner Flamme unter Entwickelung eines scharfen, blausäureähnlichen, charakteristischen Geruchs.

b. Eine Probe mit Wasser behandelt, löst sich darin nicht, ebensowenig in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure, aus dieser Lösung wird es durch kohlensaures Ammoniak wieder gefällt.

c. Eine weitere Probe mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, löst sich darin nicht, wohl aber in kaustischem Ammoniak, aus der ammoniakalischen Lösung wird es durch Essigsäure präcipitirt.

d. Eine Probe in Kali- oder Natronlauge gelöst und mit einer Auflösung von Bleioxyd und Aetzkali gekocht, scheidet einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei aus. Vgl. weitere Reactionen §. 118.

Cystin findet sich in Sedimenten zuweilen mit harnsauren Salzen, mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, und mit Eiter gemengt.

4. Sedimente von Hippursäure. Derartige Sedimente sind im menschlichen Harne äusserst selten, doch wurden sie bei Gesunden nach dem reichlichen Genusse von Obst, Preisselbeeren, und nach der Einverleibung von Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie bei verschiedenen Krankheiten beobachtet. Harn, der Hippursäuresedimente absetzt, muss nothwendig sauer reagiren, da die Hippursäure aus ihren Salzen, und nur in Verbindungen mit Basen kommt sie ja im Harne vor, lediglich durch eine freie Säure ausgeschieden werden kann.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Die Hippursäure erscheint unter dem Mikroskope in Gestalt von rhombischen Prismen oder nadelförmigen Krystallen. Funke, Atl., Taf. VIII, Fig. 3. Die Krystallform ist übrigens nicht so prägnant, dass daraus ein sicherer Schluss auf die Natur des Sediments gezogen werden könnte. Bisweilen besteht ein solches Sediment aus einem Gemisch von Harnsäure- und Hippursäurekrystallen, oder es sitzen grösseren Harnsäurekrystallen nadelförmige Hippursäurekrystalle wie Spiesse auf.

B. *Chemische Prüfung.*

Da scharf characteristische Reactionen auf Hippursäure durchaus

fehlen, so ist eine genaue chemische Untersuchung des Sediments nach §. 196 vorzunehmen.

5. Sedimente von Tyrosin sind nur bei einer Krankheit: bei acuter Leberatrophie, hier aber ziemlich constant beobachtet, so dass sie für dieses Leiden als pathognomonisch angesehen sind. Solcher Harn enthält Tyrosin und Leucin meist sehr reichlich, ausserdem gewöhnlich Gallenpigment und Albumin, während Harnstoff und Harnsäure bis zum gänzlichen Verschwinden vermindert sind. Sedimente aus Tyrosin bestehend, sind grünlich-gelb oder farblos, und stellen zuweilen kugelige Massen dar, die sich schon mit freiem Auge als Krystalldrusen erweisen.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Tyrosinsedimente stellen sich unter dem Mikroskope als ausserordentlich feine, nicht selten zu Doppelbüscheln, oder sternförmig vereinigte Nadeln dar. Aus ammoniakalischer Lösung sich ausscheidend, liefern sie auch zuweilen besser entwickelte vierseitige Prismen, ebenfalls meist sternförmig vereinigt. Gute Abbildungen siehe bei Funke, Atl., Taf. IV, Fig. 3.

B. *Chemische Prüfung.*

Da die mikroskopischen Charaktere des Tyrosins nicht entscheidend sind, so muss eine genaue chemische Untersuchung des Sediments die Natur desselben feststellen. Sie wird nach §. 115 vorgenommen. Man hat vor Allem die Verbrennlichkeit des Sediments zu constatiren, und dann die Reactionen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, sowie mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid (Piria'sche Reaction) anzustellen.

6. Sedimente von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Jeder Harn setzt Sedimente von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ab, wenn er zu faulen beginnt; zuweilen aber finden sie sich schon im frisch gelassenen Harne, namentlich bei Blasen- und Rückenmarksleiden, auch bei Diabetes. Solcher Harn reagirt meist alkalisch, zuweilen neutral, doch hat man auch in schwach saurem Harne derartige Sedimente beobachtet. Sedimente von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia sind meist mit solchen aus amorphen Erdphosphaten, und aus harnsauren Salzen, sowie mit organisirten Gebilden: Schleim, Eiter, Pilzen etc. gemengt, und dann meist schleimig-flockig und wolkig; wenn rein: weiss und stark glänzend, schon mit freiem Auge krystallinische Beschaffenheit nicht verleugnend.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Die mikroskopischen Krystallformen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia sind so charakteristisch, dass sie kaum eine Verwechslung zulassen. Die am häufigsten vorkommenden Formen sind Combinationen des rhombischen verticalen Prismas, und unter diesen sind wieder die mit Sargdeckeln verglichenen Gestalten besonders häufig. Die Krystalle sind scharf contourirt, die beschatteten Flächen sehen sehr dunkel, die beleuchteten sehr hell und glänzend aus, und immer erscheinen sie unter dem Mikroskope vollkommen ungefärbt. Sehr getreue Abbildungen finden sich bei Funke, Atl., Taf. XVII, Fig. 5 und Tafel XVIII.

B. *Chemische Prüfung.*

Eine Probe des Sediments auf Platinblech erhitzt, schwärzt sich nicht, entwickelt Ammoniak, erkennbar an der Bräunung eines darüber gehaltenen befeuchteten, gerötheten Lackmuspapiers, und hinterlässt einen grauweissen, aus phosphorsaurer Magnesia bestehenden Rückstand, der sich in Essigsäure ohne Aufbrausen löst.

Kaltes und heisses Wasser löst das Sediment nicht auf, wohl aber selbst sehr verdünnte Essigsäure. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak wieder einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Vgl. §. 26.

7. Sedimente von krystallisirtem phosphorsaurem Kalk wurden von Hill-Hassal, sowie auch von Bence-Jones beobachtet. Solche Sedimente absetzender Harn soll gewöhnlich blass, von schwach-saurer Reaction sein, und leicht alkalisch werden.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Hill-Hassal beschreibt die mikroskopischen Krystalle des krystallisirten (wahrscheinlich sogenannten neutralen: $(CaO)_2 HO, PO_5$) phosphorsauren Kalks als kugelige Krystalldrusen, mit ihren breiten, oder wohl auch spitzen Enden zusammenstossender, sehr schmaler, sechsseitiger schräger Pyramiden, oder als sich kreuzende lanzettförmige Blättchen.

B. *Chemische Prüfung.*

Sie geschieht nach §. 24 und nach weiter unten zu beschreibender Methode.

Ein krystallisirtes Sediment von Xanthin will Bence-Jones in dem Harn eines $9^1/_2$jährigen Knaben nachgewiesen haben. Die wetzsteinähnlichen mikroskopischen Krystalle waren den unentwickelten Formen der Harnsäure ähnlich, welche aber durch das chemische Verhalten ausgeschlossen war. Scherer hält den beobachteten Körper für Hypoxanthin.

§. 143.

II. Amorphe Sedimente.

1. Sedimente von harnsauren Salzen. Dieselben treten sehr häufig, namentlich bei acuten, fieberhaften Krankheiten auf, zuweilen aber auch bei Gesunden nach körperlicher Anstrengung, nach starker Transspiration etc. Die Reaction eines solche Sedimente enthaltenden Harns ist meist sauer, und dann sind sie gewöhnlich mit freier Harnsäure gemengt; aber auch in alkalischem Harne kommen sie, hier meist gemischt mit Erdphosphaten, vor. Die Farbe solchen Harns und der Sedimente ist sehr wechselnd. Der Harn ist bald blassgelb, bald gesättigt hochgelb, röthlich, braunroth; die Farbe des Sediments grauweiss, rosaroth, ziegelroth (sedimenta lateritia der älteren Aerzte), braunroth bis kupferroth. Diese Sedimente sehen oft Schleim, Eiter oder auch wohl Blut täuschend ähnlich. Auch mit oxalsaurem Kalk gemengt kommen Sedimente von harnsauren Salzen vor. Sie bestehen vorwiegend aus harnsaurem Natron und Kali, gewöhnlich enthalten sie auch harnsaures Ammoniak.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Unter dem Mikroskope erscheinen die Sedimente von harnsauren Salzen entweder in kleinen, rundlichen oder eckigen, sehr dunkeln Körnchen (Funke, Atl., Taf. XVII, Fig. 2, 3 und 6), die theils einzeln, theils in unregelmässigen Haufen und Gruppen zusammenliegen (harnsaures Natron), oder aber in dunkeln, kugeligen, igelartig mit feinen Stacheln oder Spitzen besetzten Massen (harnsaures Ammoniak. Funke, Atl., Taf. XVIII, Fig. 3. 4 und namentlich 5). Bringt man unter das Objectgläschen etwas Salzsäure, so verschwindet das Sediment, wenn es aus harnsauren Salzen besteht, allmählich, und an seiner Stelle erscheinen kleine rhombische Tafeln, oder auch wohl spindelförmige Krystalle von Harnsäure (Funke, Atl., Taf. VII Fig. 1; Robin und Verdeil, Pl. XI, Fig. 1; Pl. XII f., Pl. XIII, Fig. 2).

Ist das Sediment ein gemengtes, so erscheinen natürlich die charakteristischen Formen der Gemengtheile neben einander. So stellt Fig. 2, Taf. XVII bei Funke ein Sediment aus Harnsäure, harnsaurem Natron und oxalsaurem Kalk dar. Fig. 4 ein solches aus harnsaurem Natron, Erdphosphaten und Schleimgerinnsel bestehend; Fig. 6 giebt eine Abbildung eines Sedimentes aus harnsaurem Natron, Harnsäure und Gährungspilzen. Fig. 1, Taf. XVIII, liefert die Abbildung eines Sediments aus Harnsäure, harnsaurem Natron und Gährungspilzen; Fig. 3, 4 und 5 stellen endlich Sedimente aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und harnsaurem Ammoniak dar.

B. *Chemische Prüfung.*

Hat die mikroskopische Untersuchung die Gegenwart harnsaurer Salze wahrscheinlich gemacht, so stelle man zur Bestätigung nachstehende Versuche an.

a. Eine Probe des sedimentirenden Harns, gut aufgeschüttelt, erwärme man allmählich bis zum Kochen. Falls nur harnsaure Salze vorhanden sind, so löst sich Alles zur klaren Flüssigkeit auf. Lässt man aber die Probe erkalten, so trübt sie sich in Folge der Ausscheidung der harnsauren Salze wieder. Enthält das Sediment ausser harnsauren Salzen auch noch Harnsäure oder oxalsauren Kalk, so bleiben diese ungelöst. Man filtrirt dann kochendheiss, und hat auf dem Filter die unlöslichen Bestandtheile, die näher zu prüfen sind.

b. Einen Theil des ganzen, auf einem Filter gesammelten Sediments, nachdem es gewaschen und getrocknet ist, erhitze man auf Platinblech: War nur harnsaures Ammoniak vorhanden, so verbrennt es ohne bemerklichen Rückstand, waren dagegen Natron oder Kali als Basen vorhanden, so erhält man einen anschmelzenden, Curcumapapier bräunenden Rückstand, der mit Säuren aufbraust.

c. Eine dritte Probe des Sediments erwärme man mit Kalilauge, bei Gegenwart von harnsaurem Ammoniak wird sich Ammoniak entwickeln, erkennbar am Geruch und der Reaction auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier.

d. Eine vierte Probe endlich benutze man zur Murexidreaction.

2. Sedimente von Erdphosphaten. Sie bestehen in der Regel aus einem Gemenge der bereits abgehandelten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia (s. vor §.) und aus amorphem, phosphorsaurem Kalk. Ihrer Natur nach erscheinen sie immer nur in alkalischem, oder in neutralem Harne. Diese Sedimente sind in der Regel schmutzig weiss und flockig; der sie absetzende Harn ist trübe.

A. *Mikroskopische Prüfung.*

Der amorphe, phosphorsaure Kalk erscheint unter dem Mikroskope in stark lichtbrechenden, sehr dunkel contourirten, kleinen, kugeligen Molekülen, oder in undeutlichen, höchst durchsichtigen Schollen, die man bei nicht scharfer Einstellung des Instruments leicht übersehen kann.

B. *Chemische Prüfung.*

a. Eine Probe des umgeschüttelten, sedimentirenden Harns erhitzt man allmählich bis zum Kochen. Die Flüssigkeit klärt sich nicht. Fügt man aber etwas Essigsäure zu, so löst sich Alles zur klaren Flüssigkeit auf (Unterscheidung von oxalsaurem Kalk und Harnsäure). Uebersättigt man die essigsaure Lösung mit Ammoniak, so fällt ein flockiger Niederschlag.

b. Eine zweite Probe des Sediments erhitzt man auf Platinblech; besteht das Sediment aus phosphorsauren Erden, so schwärzt es sich nicht. Schmilzt dieser Rückstand leicht vor dem Löthrohre, und giebt mit Kobaltsolution ein schwarzbraunes Email, so bestand das Sediment aus sogenanntem neutralem phosphorsaurem Kalk. Schmilzt er dagegen vor dem Löthrohre nicht, verhält sich aber im Uebrigen dem neutralen ähnlich, so war basisch phosphorsaurer Kalk zugegen.

c. Eine dritte Probe des Sediments kann man in verdünnter Salzsäure lösen und in der Lösung Phosphorsäure und Kalk nach §. 24 nachweisen.

§. 144.

III. Organisirte Sedimente.

Sedimente aus organisirten Materien. Es gehören hierher Sedimente von Schleim, Eiter, Blut- und Faserstoffcoagulis, Samenfäden, ferner Pilze und Infusorien, sowie endlich Sarcina ventriculi.

Die Bedeutung dieser Beimengungen des Harns ist eine ausschliesslich physiologisch-pathologische, die Chemie hat ebenso wenig damit zu schaffen, wie mit ihrer Ausmittelung, welche durch die mikroskopische Untersuchung geschieht, aber Kenntnisse in der Histologie voraussetzt. Wir beschränken uns daher hier auf einige Bemerkungen und Hinweisung auf gute Abbildungen.

Besteht das Sediment aus organisirten Gebilden, so können dieselben sein:

a. Pflaster- und Cylinderepithelium. Vergl. die Handb. und Atl. der Physiologie und Histologie.

b. Schleim- und Eiterkörperchen. Vergl. Funke, Atlas, 2te Aufl. Taf. XVII, Fig. 5.

c. Schlauchförmige oder cylindrische Körper, entweder Epithelialcylinder der Bellinischen Röhrchen, deren kernhaltige Zellen agglomerirt,

und durch eine feinkörnige Masse sichtbar sind. Vgl. Funke, Atlas, 2. Aufl. Taf. XVI, Fig. 4, 5, 6, oder Exsudatpfröpfe aus den Bellinischen Röhrchen, aus Faserstoff bestehend. Vgl. Funke, Atlas, 2te Aufl. Taf. XVI, Fig. 6, oder endlich sehr durchsichtige hyaline Schläuche, hohlen Cylindern gleichend, durch Kali unter Zurücklassung einer feinen granulösen Masse verschwindend. Lehmann hält sie für die *Membrana propria* der Harncanälchen, Frerichs für plattgedrückte Faserstoffgerinnsel. Vergl. Funke, Atlas, 2te Aufl. Taf. XVI, Fig. 5.

d. Spermatozoiden. Vergl. die Handb. u. Atl. der Histologie und Physiologie.

e. Blutkörperchen. Vergl. Funke, Atlas, 2te Aufl., Taf. XI, Fig. 1 u. f.

f. Fadenpilze. Gewöhnlich nur in bereits alkalisch gewordenem, zersetzten Harne. Vergl. Funke, Atlas, 2te Aufl. Taf. XVIII, Fig. 6.

g. Infusorien. Ebenfalls meist im alkalisch gewordenen Harne, Vibrio lineola (?) und Monas termo Ehrenb.

h. Faserstoffschollen und Klumpen sehr selten, und dann meist in grösseren Massen vorhanden.

i. Sarcina ventriculi Goodsir. Sehr selten. Die charakteristische Form lässt nicht leicht eine Verwechslung zu. Vergl. Funke, Atl., 2te Aufl. Taf. XIV, Fig. 4.

§. 145.

Prüfung auf zufällige Harnbestandtheile.

Wir ziehen hier nur diejenigen zufälligen Bestandtheile des menschlichen Harns in Betracht, deren Ermittelung, sei es, dass sie wirksame Heilmittel, oder aber Gifte darstellen, für den Arzt und die ärztliche Praxis von Wichtigkeit werden kann.

Wir rechnen hierher Jod- und Brommetalle, ferner freies Jod und Brom, kohlensaure freie Alkalien, die Salze des Bleies, Kupfers und Quecksilbers, Arsen- und Antimonverbindungen; von organischen Giften und Arzneimitteln: Chinin, Morphin, Strychnin und die übrigen giftigen Alkaloide.

1. Ermittelung des Jods im Harne.

Jodmetalle, ebenso aber auch freies Jod gehen nach zahlreichen Erfahrungen sehr bald nach ihrer Einverleibung in den Harn über und lassen sich in selbem, wenn es nicht zu geringe Mengen sind, ohne Weiteres durch die bekannten Methoden nachweisen. Man verfährt wie folgt:

a. Zu einer Probe des Harns setzt man etwas Stärkekleister, rührt gut um, fügt hierauf frisch bereitetes Chlorwasser, oder wohl auch einen bis zwei Tropfen rauchender Salpetersäure zu und rührt wieder um. War Jod vorhanden, so färbt sich die Stärke schön dunkelblau bis schwarzblau.

b. Man fügt zu einer zweiten Probe des Harns Chlorwasser, hierauf einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und schüttelt. Auch bei sehr geringem Jodgehalte färbt sich nach tüchtigem Schütteln, die sich bald zu Boden setzende Schwefelkohlenstoffschicht deutlich violettroth.

c. Zur Bestätigung fügt man zu einer dritten Probe Harn eine Auflösung von Palladiumchlorür. Bei nicht zu geringem Jodgehalte entsteht sofort ein schwarzer, in Salzsäure unlöslicher, in Ammoniak lös-

licher Niederschlag von Palladiumjodür; bei grosser Verdünnung bildet er sich erst nach und nach.

Bei sehr geringen Mengen von Jodmetallen im Harne können übrigens die obigen mit dem Harne ohne Weiteres angestellten Reactionen im Stiche lassen, oder ein zweifelhaftes Resultat geben. In solchen Fällen verfährt man wie folgt:

Man versetzt etwa 1000 CC. Harn mit 2 Grm. Aetzkali oder Aetznatron, verdunstet im Sandbade zur Trockene, und äschert den Rückstand im Porzellanglühtiegel ein. Die erhaltene Asche extrahirt man mit wenig warmem Wasser, und prüft dann die filtrirte Lösung nach den oben angegebenen Methoden.

2. Ermittelung des Broms im Harne.

Brom und Brommetalle gehen, dem Organismus einverleibt, ebenfalls sehr rasch in den Harn über, zu ihrem sicheren Nachweise ist es aber erforderlich, einen ähnlichen Weg einzuschlagen, wie beim Nachweise von geringen Mengen von Jod.

Man verdunstet nämlich genau so, wie oben angegeben, den Harn nach Zusatz von etwas Aetzkali zur Trockne, äschert den Rückstand ein, extrahirt die Asche mit wenig warmem Wasser, filtrirt und prüft die Lösung wie folgt:

a. Eine Probe der Lösung versetzt man mit Chlorwasser, fügt Aether hinzu und schüttelt tüchtig durch. Bei Gegenwart von Brommetallen erscheint dann der sich bald abscheidende Aether mehr oder weniger dunkel rothgelb gefärbt. (War die Menge der Brommetalle nicht zu gering, so nimmt auch schon die wässerige Lösung nach dem Zusatze des Chlorwassers eine gelbe Färbung an.) Hebt man die Aetherschicht mittelst einer Pipette ab, und schüttelt sie dann in einer anderen Proberöhre mit Natron- oder Kalilauge, so wird die Aetherschicht wieder farblos.

b. Man versetzt eine zweite Probe der Lösung mit Chlorwasser, einigen Tropfen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, und schüttelt tüchtig durch. Bei Gegenwart von auch nur sehr geringen Mengen Brom, färben sich die letztgenannten Flüssigkeiten rothgelb.

Beide unter a. und b. angegebenen Reactionen können auch mit dem ursprünglichen Harne vorgenommen werden, geben aber nur dann ein positives Resultat, wenn sehr viel Chlorwasser zugesetzt wird, und die vorhandenen Brommengen erheblich sind. Das Brom wird nämlich durch gewisse Harnbestandtheile sehr fest gebunden, und kann aus diesen Verbindungen nur durch viel Chlorwasser und auch da nur unvollständig frei gemacht werden. Ein negativer Erfolg der mit dem ursprünglichen Harne angestellten Reactionen ist daher für die Abwesenheit des Broms durchaus nicht beweisend.

3. Ermittelung des Quecksilbers im Harne.

Nach Vergiftungen mit Quecksilberpräparaten, bei längerem ärztlichem Gebrauche solcher, sowie bei der chronischen Quecksilbervergiftung (Mer-

curialismus) der Spiegelbeleger, Barometermacher, der Bergleute in den Quecksilberminen u. s. w., gehen geringe Mengen von Quecksilber in den Harn über. In solchen Fällen kann es für den Arzt von Interesse sein, das Auftreten von Quecksilber im Harne zu constatiren. Hierzu eignet sich vortrefflich nachstehendes, von Fr. Schneider angegebenes Verfahren. Möglichst grosse Quantitäten Harns, mindestens 2 bis 3 Liter, am besten den gesammten Harn von 3 bis 6 Tagen, bringt man in geräumige Porzellanschalen, fügt auf je 1 Liter des Harns 5 Gramm chlorsaures Kali, hierauf Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, und erwärmt im Wasserbade, bis die anfangs eintretende dunkle Färbung der Flüssigkeit verjagt ist. Stellt sich die dunkle Färbung bei weiterem Eindampfen wieder ein, so fügt man abermals etwas chlorsaures Kali und Salzsäure zu, und erwärmt dann noch so lange, bis alles freie Chlor verjagt ist. Das weitere Eindampfen geschieht, um die Flüssigkeit auf ein kleineres Volumen zu bringen, darf aber nicht bis zum Auskrystallisiren der Chlorkaliums fortgesetzt werden. Es genügt überhaupt, die Flüssigkeit bis auf $^1/_7$ oder $^1/_8$ des ursprünglichen Volumens zu concentriren. Man filtrirt sodann, bringt das Filtrat in ein mehr breites als hohes Glasgefäss, zweckmässig ein abgesprengtes weites Zuckerglas, und unterwirft dieselbe nun der Elektrolyse. Zur selben benutzt man eine aus 4 bis 6 Grove'schen oder Smee'schen Elementen, oder eine aus 4 Bunsen'schen Kohlenzinkelementen bestehende Batterie, deren Anode aus einem etwa 4 Centimeter langen und 1 Centimeter breiten Platinbleche, deren Kathode aber aus einem, 1 Millimeter starken, an einem Ende keulenförmig verdickten Golddraht von beistehender Gestalt (Fig. 42) besteht. Man bringt die Elektroden so in die Lösung ein, dass sie möglichst weit von einander entfernt sind, und lässt den Strom etwa 12 bis 18 Stunden lang einwirken. Ist Quecksilber vorhanden, so scheidet es sich nun an dem Golddraht ab, und letzterer erscheint, aus der Flüssigkeit herausgenommen, mit einem weisslichgrauen Beschlage versehen, der mit einem Stückchen Filtrirpapier sachte gerieben, silberglänzend wird.

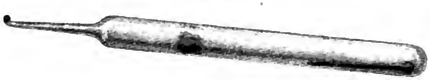
Fig. 42.



Zur näheren Prüfung des Beschlages bringt man den Golddraht in eine sorgfältig getrocknete, an einem Ende zu einer capillaren Spitze ausgezogene Glasröhre, und schmilzt dann das andere Ende derselben zu.

Nun erhitzt man die Röhre an den Stellen, wo der Golddraht liegt, wobei das Quecksilber sich als weisslichgraues Sublimat im kälteren Theil der Röhre absetzt, während der Golddraht wieder seine gelbe Farbe annimmt (Fig. 43). Man treibt nun durch Erhitzen das Sublimat in den verjüngten Theil der Röhre, schmilzt den weiteren Theil der Röhre sammt dem Golddraht ab und zwar so, dass noch ein

Fig. 43.



kurzes Stück der weiteren Röhre als kolbige Auftreibung zurückbleibt, öffnet letztere durch Abkneipen des spitz ausgezogenen Endes, bringt ein kleines Körnchen Jod hinein und schmilzt wieder zu. Erwärmt man hierauf die Stelle, wo das Jod liegt, so verdampft das letztere und gelangt in den capillaren Antheil mit dem Quecksilberbeschlage, welcher sich dadurch in gelbe oder rothe Beschläge von beziehungsweise Quecksilberjodür-Jodid, oder reinem Quecksilberjodid verwandelt. Die gelben Ringe entstehen, wenn die zugefügte Menge Jod zu gering war, um Jodid zu bilden. Bringt man in einem solchen Falle ein weiteres Kryställchen Jod in die Röhre, so gehen die gelben Ringe leicht in die rothen über. Die Methode ist ebenso elegant als empfindlich; sie wird aber unsicher, wenn der Harn gleichzeitig Jodkalium enthält. In diesem Falle muss der Harn vorher von seinem Jodgehalte dadurch befreit werden, dass man ihn mit Schwefelsäure, der etwas salpetrige Säure zugesetzt ist, im Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Jod ausgetrieben ist.

Fig. 44.



4. Ermittelung des Bleies und Kupfers im Harn.

Eine nicht zu geringe Menge Harn, auch hier am besten der Harn von zwei bis drei Tagen, wird im Sandbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand bei möglichst gelinder Hitze verkohlt, die Kohle unter wiederholter Befeuchtung mit concentrirter Salpetersäure im Porzellanglühtiegel verbrannt, wobei ebenfalls dahin zu sehen ist, die Hitze nicht zu sehr zu steigern, nach dem Erkalten die Asche mit wenig heissem, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung auf Blei und Kupfer geprüft. Enthielt der Harn Blei, so giebt die Lösung mit:

a. Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag, oder wenigstens eine schwärzliche Trübung von Schwefelblei.

b. Verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag oder eine weisse Trübung von schwefelsaurem Bleioxyd. Aus sehr verdünnten Lösungen setzt sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit ab.

c. Chromsaurem Kali in nicht zu verdünnten Lösungen einen schön gelben, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd.

Enthält der Harn Kupfer, so erscheint die Lösung der Asche, wenn nicht zu geringe Spuren desselben vorhanden sind, blau bis bläulich gefärbt. Geringe Färbung erkennt man am besten, indem man die, in einer Proberöhre befindliche, Lösung auf eine weisse Unterlage stellt, und nun von oben hereinsieht.

Die Lösung giebt:

a. Mit Schwefelwasserstoff einen schwarzbraunen Niederschlag oder eine schwarzbraune Färbung von Schwefelkupfer.

b. Mit Ammoniak in nicht zu verdünnter Lösung einen blaugrünlichen Niederschlag, der sich in mehr Ammoniak zu einer prächtig lasurblauen Flüssigkeit auflöst. Diese blaue Färbung tritt auch bei sehr bedeutender (100000facher) Verdünnung noch auf.

c. Mit Ferrocyankalium einen braunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Ferrocyankupfer. Auch bei ausserordentlicher Verdünnung, ruft dieses Reagens noch eine röthlich-braune Färbung der Lösung hervor.

Bezüglich des Nachweises von Spuren von Blei und Kupfer vergl. übrigens §§. 42 und 43.

4. Ermittelung des Arsens und Antimons im Harne.

Das zur Ermittelung des Arsens und Antimons im Harn einzuschlagende Verfahren ist das bei Aufsuchung der schweren Metalle überhaupt in gerichtlichen Fällen in Anwendung kommende, und in: Fresenius: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, sowie bei Otto: Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. genau beschrieben. Man oxydirt die organischen Stoffe des Harns durch Behandlung desselben mit chlorsaurem Kali und Salzsäure im Wasserbade, verdunstet bis zur völligen Austreibung alles freien Chlors, filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser nach, verdunstet das Filtrat bis auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens und prüft hierauf dasselbe entweder direct auf Arsen und Antimon im Marsh'schen Apparate, oder man leitet in die Flüssigkeit, die bis auf 60 bis 70° C. erwärmt wird, ein paar Stunden lang einen mässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas ein, sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, löst ihn nach dem Auswaschen in etwas Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, und bringt die Lösung nach dem Verjagen des freien Chlors, und nach vorgängiger Filtration in den Marsh'schen Apparat. Bezüglich der Unterscheidung von Arsen- und Antimonflecken und Spiegeln vergl. Fresenius und Otto a. a. O.

5. Ermittelung fixer kohlensaurer Alkalien im Harne.

Fixe kohlensaure Alkalien finden sich im Harne nach dem Gebrauche derselben zu ärztlichen Zwecken, nach dem Gebrauche von alkalinischen Säuerlingen, und nach dem Genusse pflanzensaurer (weinsauer, citronensaurer, äpfelsaurer) Alkalien. Solcher Harn reagirt meist alkalisch, zuweilen auch neutral. In beiden Fällen braust er mit Säuren, und entwickelt keine weissen Nebel an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe. Reagirt er alkalisch, so verschwindet, wenn die Reaction von fixen kohlensauren Alkalien herrührt, die Bräunung des Curcumapapiers, und die Bläuung des gerötheten Lackmuspapiers beim Trocknen der damit befeuchteten Papiere nicht; wohl aber, wenn die alkalische Reaction von kohlensaurem Ammoniak herrührt. Auch entwickelt durch fixe koh-

lensaure Alkalien alkalischer oder neutraler Harn, mit Natronlauge in der Kälte vermischt, kein oder nur spurenweise Ammoniak, braust natürlich aber dennoch mit Säuren.

6. Ermittelung des Chinins im Harne.

1) Zur Prüfung auf Chinin nach ärztlichem Gebrauche desselben versetzt man den fraglichen Harn mit Gerbsäurelösung, welche das Chinin als gerbsaures Chinin in Gestalt eines grünlichweissen, leichten, flockigen Niederschlages fällt. Man behandelt den, auf einem Filter gesammelten Niederschlag, in gelinder Wärme mit Kalkmilch, lässt 5 bis 6 Stunden stehen, bringt den Niederschlag dann abermals auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, extrahirt ihn hierauf mit einer Mischung von Alkohol und Aether, concentrirt die filtrirte Lösung, und setzt Chlorwasser und Ammoniak zu, worauf eine prachtvoll smaragdgrüne Färbung der Flüssigkeit eintritt (Viale, G. Kerner).

2) Weit empfindlicher ist die Fluorescenzprobe. Sie gründet sich darauf, dass Auflösungen von Chininsalzen und namentlich von schwefelsaurem Chinin, auch noch bei einem sehr bedeutenden Verdünnungsgrade, sehr starke (himmelblaue) Fluorescenz zeigen, während in sauer reagirendem Harne ein sonst fluorescirender Körper nicht nachgewiesen ist. Man verfährt wie folgt:

Der auf Chinin zu prüfende Harn wird mit etwas Salpetersäure versetzt, und sodann eine möglichst concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul so lange hinzugefügt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Da sich der Niederschlag rasch absetzt, so gelingt es leicht, einen erheblichen Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden. Das salpetersaure Quecksilberoxydul schlägt neben anderen Harnbestandtheilen die Harnpigmente so vollständig nieder, dass das Filtrat meist völlig farblos und wasserklar erscheint. Man filtrirt vom Niederschlage ab, und beobachtet nun die Fluorescenz bei chininhaltigem Harne ganz deutlich, am besten, wenn man das Filtrat in eine grössere Eprouvette füllt, diese auf einen Bogen schwarzen Papiers stellt und nun von oben hineinsieht.

Zur Beobachtung der Fluorescenz auch bei Nacht, und zur Steigerung der Empfindlichkeit der Reaction hat Kerner Fluoreskope construirt (zu beziehen durch Mechanikus Albert in Frankfurt a. M.), welche die Fluorescenz mittelst elektrischen Lichtes in Geissler'schen Röhren zu beobachten gestatten. Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. IX. S. 134 u. ff.

Etwa überschüssiges Quecksilber aus dem Filtrate durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen, und das Filtrat vom Schwefelquecksilberniederschlage zur Prüfung auf Fluorescenz zu benutzen, habe ich nicht für nöthig und auch nicht für zweckmässig befunden, da durch den dabei, wenngleich oft nur spurenweise sich ausscheidenden suspendirten Schwefel die Schärfe der Beobachtung beeinträchtigt wird.

Zur sicheren Ermittelung des **Strychnins** und der übrigen Alkaloide ist das zum Nachweise derselben in gerichtlichen Fällen dienende Stas'sche Verfahren einzuschlagen. **Fresenius** a. a. O. **Otto** a. a. O.

§. 146.

Abgekürzte qualitative Untersuchung des Harns zu ärztlichen Zwecken.

Man constatirt die sogenannten physikalischen Charaktere: Farbe, Klarheit, Trübung, Geruch, Reaction, untersucht, falls ein Sediment vorhanden ist, dieses mikroskopisch, und filtrirt in letzterem Falle den Harn.

1) Einen Theil des Harns prüft man auf **Albumin**.

2) Eine zweite Probe mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali auf **Zucker**.

3) Eine dritte mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf **Gallenfarbpigmente**.

4) Eine vierte Probe bei vorhandener alkalischer Reaction auf **kohlensaures Ammoniak** und **fixe kohlensaure Alkalien**.

5) Eine fünfte Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd auf **Chlorverbindungen**.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass eine derartige flüchtige Untersuchung, die am Krankenbette selbst ausgeführt werden kann, keinen anderen Werth beanspruchen kann, als den, Anhaltspunkte für eine genauere Untersuchung zu geben, und im Verlaufe eines pathologischen Processes das Auftreten oder Verschwinden gewisser abnormer Harnbestandtheile, sowie das Verschwinden gewisser normaler zu constatiren.

Aus dem Volumen der entstehenden Niederschläge einen Schluss auf Vermehrung oder Verminderung einzelner Harnbestandtheile ziehen zu wollen, wie man dies vorgeschlagen hat, erscheint im höchsten Grade unsicher, und kann zu den gröbsten Täuschungen führen.

§. 147.

Quantitative Analyse des Harns. Gewichtsbestimmung seiner wichtigeren Bestandtheile.

Die quantitative Analyse des Harns, so wie sie zu physiologischen und semiotischen Zwecken ausgeführt zu werden pflegt, bezieht sich auf die Bestimmung der wichtigeren Bestandtheile, oder einzelner derselben.

Die Methoden beruhen theils auf Gewichtsbestimmungen, theils auf dem Principe der Maassanalyse. Letztere verdienen, insofern sie genaue

Resultate geben, unbedingt den Vorzug vor ersteren, da sie in viel kürzerer Zeit ausführbar sind, und auch von minder Geübten bald sicher in Anwendung gezogen werden können, Umstände, die für die Zwecke der Harnanalysen: ärztliche oder physiologische, von grosser Bedeutung erscheinen.

Die Zusammensetzung des innerhalb 24 Stunden zu verschiedenen Stunden gelassenen Harns ist erfahrungsgemäss eine sehr wechselnde, da auf selbe Nahrung, und besonders Quantität und Qualität des genossenen Getränks, den entschiedensten Einfluss ausüben.

Will man daher durch die Analyse des Harns einen Anhaltspunkt für die Energie des Stoffwechsels innerhalb einer gewissen Zeit erhalten, so muss man dazu den in 24 Stunden, oder überhaupt einer bestimmten Zeit gelassenen und gemischten Harn verwenden, und die Gewichtsmengen der ermittelten einzelnen Bestandtheile auf die Gesammtmenge des in 24 Stunden, oder einer bestimmten Zeit excernirten Harns berechnen.

In einem entsprechend grossen und reinen Glasgefässe wird der in 24 Stunden, oder innerhalb einer bestimmten Zeit gelassene Harn genau abgemessen. Für kleinere Zeitabschnitte, wie für 24 Stunden, genügen dazu meist 1000 CC. fassende graduirte Standcylinder. Für 24 Stunden aber müssen dazu jedenfalls nicht unter 2 Liter fassende Gefässe verwendet werden, die man sich selbst calibriren kann. Haben sich im Harne Sedimente abgesetzt, so müssen diese abfiltrirt werden, und man benutzt in solchem Falle das Filtrat zu den einzelnen Bestimmungen.

§. 148.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Für ärztliche Zwecke ist es vollkommen ausreichend, dasselbe mittelst des in §. 10 genau beschriebenen und dort auch abgebildeten (Fig. 28) Urometers zu bestimmen.

Man füllt den Urometercylinder bis zu $^4/_5$ mit dem zu prüfenden Harne voll, wartet, bis an der Oberfläche gebildeter Schaum wieder verschwunden ist, was man übrigens mittelst eines Stückchens Filtrirpapier wesentlich beschleunigen kann, fasst die Urometerspindel mit Daumen und Zeigefinger, und senkt sie langsam in den Harn ein. Man liest nun mit der Vorsicht ab, dass das Auge des Beobachters sich mit dem Flüssigkeitsniveau in einer Ebene befindet. Der Controle halber kann man das Urometer noch tiefer in den Harn eindrücken und es dann loslassend sich wieder einstellen lassen.

Bezüglich der Bestimmung des specifischen Gewichts mittelst der Wage und des Piknometers verweisen wir auf §. 10.

A. Bestimmung normaler Harnbestandtheile.

§. 149.

Bestimmung des Harnstoffs.

a. *Bestimmung des Harnstoffs in der Form von Platinsalmiak (Methode von Ragsky und Heintz).*

Diese Methode gründet sich darauf, dass der Harnstoff beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser gerade auf in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt (vergl. §. 106); die Kohlensäure entweicht, und das Ammoniak verbindet sich mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniak, aus welchem das Ammoniak als Platinsalmiak abgeschieden, und aus dessen Gewichte (oder aus dem Gewichte des beim Glühen zurückbleibenden metallischen Platins) die Menge des Ammoniaks, und also auch die des zersetzten Harnstoffs berechnet werden kann.

Man füllt ein Glas, das etwa 25 Grm. Wasser fasst, mit Harn, bestreicht den Rand desselben mit Talg, um das Herablaufen der Flüssigkeit beim Ausgiessen zu verhindern, und bestimmt sein Gewicht. Man giesst darauf 6 bis 8 Grm. des Harns in ein Becherglas, wägt das erste Glas von Neuem, giesst den Inhalt in ein zweites Becherglas und wägt wieder. Man erfährt auf diese Weise genau das Gewicht der beiden Mengen Harns. Die kleinere Menge wird zur Abscheidung der Harnsäure mit etwas Salzsäure vermischt, 36 Stunden lang der Ruhe überlassen, in ein Glaskölbchen filtrirt, mit etwa $^1/_2$ Volum Schwefelsäure vermischt und über der einfachen Lampe abgedampft, bis die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff beginnt, was durch die anfangende Kohlensäureentwickelung, ein kleinblasiges Aufbrausen, erkannt wird. Hat dasselbe aufgehört, ist somit die Zersetzung des Harnstoffs vollendet, so wird die schwarze Masse mit Wasser verdünnt, filtrirt, und das Filter noch mit der nöthigen Menge Wassers nachgewaschen. Man erhält so eine helle, weingelbe Flüssigkeit, die in einer kleinen Porzellanschale im Wasserbade so lange abgedampft wird, bis fast alles Wasser verdunstet ist. Man setzt darauf etwa 20 Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Menge Platinchlorid, und eine Mischung von 1 Thl. Aether und 4 Thln. Alkohol hinzu, und mischt Alles gut durcheinander. Ist die Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, farblos oder nur schwach gelb gefärbt, so fehlt es an Platinchlorid und es muss davon noch so viel zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint. Nach 8 bis 10 Stunden wird der Niederschlag auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit ätherhaltigem Alkohol

vollständig ausgewaschen, bei 110° C. im Luftbade vollständig getrocknet und gewogen. Besser aber ist es, den Niederschlag sammt dem Filter im Porzellantiegel zu glühen, und dadurch in metallisches Platin zu verwandeln. Der Inhalt dieses Tiegels wird wiederholt mit kochender, verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt, darauf das Filter, dessen Aschengehalt bekannt sein muss, sammt dem Rückstande, nun reines Platin, verbrannt, geglüht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche erhält man auf diese Weise die Menge des Platins, welche der Menge des Kalis, Ammoniaks und Harnstoffs im Harne entspricht.

Die zweite, grössere Quantität des Harns wird sogleich mit Platinchlorid, und dem vierfachen Volum absoluten Alkohols und Aethers vermischt, der entstandene Niederschlag nach 24 bis 36 Stunden abfiltrirt, getrocknet, geglüht, wie vorhin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und gewogen. Das Gewicht des Platins entspricht dem Kali- und Ammoniakgehalte des Harns. Die Differenz der auf 1000 Gewthle. Harn berechneten, nach den beiden Versuchen gefundenen Platinmengen giebt diejenige Menge Platin an, die der in 1000 Thln. Harn enthaltenen Quantität Harnstoff entspricht, und da für 1 Aeq. Harnstoff = 60 Gewthln., 2 Aeq. Platin = 198 Gewthln., erhalten werden, so entsprechen 100 Thle. Platin 30,30 Thln. reinem Harnstoff; 1 Thl. Platinsalmiak entspricht 0,1345 Harnstoff.

Beispiel der Berechnung:

Cylinderglas mit Harn: 80,044 Grm.

Nachdem eine Parthie des Harns in ein anderes Gefäss übergefüllt war, wog dasselbe Cylinderglas mit dem darin noch rückständigen Harn: 67,139 Grm.

	80,044
davon ab:	67,139
bleibt:	12,905 für die erste Parthie Harn.

Der noch rückständige Harn wurde nun in ein zweites Gefäss abgegossen und das nun geleerte Glas gewogen, es wog: 45,325 Grm.

	67,139 rückständiger Harn mit Glas,
davon ab:	45,325 Glas
bleibt:	21,814 für die zweite Parthie Harn.

Die 21,814 Grm. Harn wurden mit Platinchlorid und Alkohol und Aether versetzt etc.

Porzellantiegel mit Platin und Filterasche wog:

18,4915 Grm.

Platintiegel	18,3560		18,4915 Platin, Tiegel und Asche,
Filterasche	0,0015	ab:	18,3575 Tiegel und Asche,
zusammen . . .	18,3575		0,1340 Platin.

21,814 Grm. Harn gaben sonach 0,134 Platin entsprechend Kali und Ammoniak, wie viel in 1000?

$$21{,}814 : 0{,}134 = 1000 : x = 6{,}14.$$

12,905 Grm. Harn wurden nach Abscheidung der Harnsäure mit Schwefelsäure abgedampft.

Platintiegel mit Platin und Filterasche wog:

			18,951 Grm.
Platintiegel	18,356		18,951
Filterasche	0,003	ab:	18,359
zusammen	18,359		0,592 Platin entsprechend Harnstoff, Kali und Ammoniak.

12,905 Harn gaben 0,592 Platin, wie viel 1000?

$$12{,}995 : 9{,}502 = 1000 : x = 45{,}88.$$

	45,88 Platin
davon ab:	6,14 Platin für Kali und Ammoniak
bleiben:	39,74 Platin für Harnstoff.

100 Thle. Platin entsprechen 30,30 Harnstoff, wie viel Harnstoff entsprechen 39,74 Platin?

$100 : 30{,}30 = 39{,}74 : x = 12{,}04$ Thle. Harnstoff in 1000 Thln. Harn.

b. *Bestimmung des Harnstoffs in der Form von kohlensaurem Baryt* (*Methode von Bunsen*).

Die nachstehende sehr genaue Methode der Harnstoffbestimmung gründet sich auf die Eigenschaft des Harnstoffs, in wässeriger Lösung beim Erhitzen über 100° C. in kohlensaures Ammoniak verwandelt zu werden. Die entwickelte Kohlensäure wird an Baryt gebunden, und aus dem Gewichte des kohlensauren Baryts jenes der Kohlensäure, resp. des Harnstoffs berechnet. Hippursäure, Benzoësäure, Harnzucker, Albumin und Extractivstoffe üben auf diese Methode keinen störenden Einfluss.

Ausführung. Man wägt in einer Digerirflasche etwa 30 bis 40 Grm. Harn ab, giesst 8 bis 10 Grm. einer möglichst concentrirten Chlorbaryumlösung, die mit etwas Ammoniak vermischt ist, hinzu, verkorkt die Flasche, schüttelt, filtrirt, nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hat, durch ein gewogenes, nicht benetztes Filter, und lässt durch einen langhalsigen, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glastrichter 25 bis 30 Grm. des Filtrats in eine starke, unten zugeschmolzene, gewogene Glasröhre fliessen, welche gegen 3 Grm. festes, chemisch-reines Chlorbaryum enthält, und deren Wände man oberhalb des Niveaus der eingefüllten Flüssigkeit sorgfältig vor Benetzung bewahrt. Die Röhre wird dann von Neuem gewogen, und dadurch das Gewicht der zum Versuche dienenden Flüssigkeit erfahren, darauf 1 bis $1^1/_2$ Zoll oberhalb der Flüssigkeit vor einer Glasbläserlampe zugeschmolzen, und in einem Oelbade 3 bis 4 Stunden lang auf 220 bis 240° C. erhitzt. Nach dem Erkalten schneidet man die Glasröhre durch einen Feilschnitt ein, sprengt sie vermittelst der Sprengkohle ab, bringt die ausgeschiedenen Krystalle von kohlensaurem Baryt auf ein Filter, wäscht sie mit kohlensäurefreiem Wasser, und bestimmt ihr Gewicht. Der auf einem gewogenen Filter gesammelte Barytniederschlag, welcher beim Vermischen des Harns mit der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung entstanden war, wird ebenfalls voll-

ständig mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Bezeichnet man die ganze angewandte Harnmenge mit A, das Gewicht der angewandten Chlorbaryumlösung mit B und den ausgeschiedenen Niederschlag mit b, so beträgt das Gesammtgewicht der Flüssigkeit, von welcher man etwa 25 bis 30 Grm. zum Versuch anwandte: $A + B - b$, d. h. das Gewicht des Harns plus dem der Chlorbaryumlösung minus dem Gewichte des Niederschlags. Das Gewicht des kohlensauren Baryts, welchen die ganze Harnmenge gegeben haben würde (x), erfährt man demnach durch folgende Gleichung, in der C das Gewicht der zum Versuch angewandten Flüssigkeit (Harnmischung), c den dabei erhaltenen kohlensauren Baryt bedeutet:

$$C : c = (A + B - b) : x.$$

1 Theil kohlensaurer Baryt entspricht 0,4041 Harnstoff.

Beispiel der Berechnung:

Harn mit Digerirflasche	64,23	Grm.
Flasche	34,23	„
	30,00	Harn.
Harn mit Digerirflasche und Chlorbaryum-Lösung	74,23	Grm.
davon ab	64,23	„
	10,00	Chlorbaryum-Lösung.
Filter mit Barytniederschlag	1,384	Grm.
Getrocknetes Filter	0,634	„
	0,700	Barytniederschlag.
Glasröhre mit festem Chlorbaryum wog	26,00	Grm.
Glasröhre mit Chlorbaryum und Harnmischung	46,00	„
Demnach Harnmischung	20,00	„
Filter mit kohlensaurem Baryt	0,9001	„
Filter	0,3021	„
	0,5980	Grm. kohlens. Baryt.

Wenn 20 Grm. Harnmischung 0,598 Grm. kohlensauren Baryt geben, wie viel geben 39,3 Grm., d. h. (30 + 10 — 0,7) Grm. Harnmischung, oder, was dasselbe ist, 30 Grm. unvermischter Harn?

$20 : 0{,}598 = (30 + 10 - 0{,}7) : x = 1{,}175$ Grm. kohlensaurer Baryt resultiren aus 30 Grm. Harn;

1000 Grm. Harn geben demnach

$$30 : 1{,}175 = 1000 : x = 39{,}16 \text{ Grm. kohlensauren Baryt,}$$

und enthalten also, da 1 Thl. kohlensaurer Baryt 0,4041 Thln. Harnstoff entspricht:

$$1{,}04041 = 39{,}16 : x = 15{,}824 \text{ Grm. Harnstoff.}$$

c. *Volumetrische Bestimmung des Harnstoffs durch eine titrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (Methode von Liebig).*

Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Harnstoffs, in seiner Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt zu werden. Vergl. §. 106.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt, und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so erhält man einen flockigen, weissen Niederschlag. Fährt man mit dem Zusatz von Quecksilberlösung und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange dieser Niederschlag noch gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung, oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat, oder basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkt abfiltrirt, enthält die Flüssigkeit keine bestimmbare Menge von Harnstoff mehr.

Der Niederschlag erhält dann 1 Aeq. Harnstoff auf 4 Aeq. Quecksilberoxyd. Um daher allen Harnstoff aus einer Flüssigkeit auszufällen, müssen auf 1 Aeq. desselben 4 Aeq. Quecksilberoxyd in der Quecksilberlösung enthalten sein, oder mit anderen Worten: man erhält nicht eher eine Fällung von gelbem Oxyd durch Zusatz von kohlensaurem Natron zu dieser Mischung, bis man ein solches Volum der salpetersauren Quecksilberlösung zugesetzt hat, worin auf 10 Thle. Harnstoff in der Harnstofflösung 77 Thle. Quecksilberoxyd sich befinden.

Um zu erkennen, ob man die richtige, zur Hervorbringung der Verbindung des Harnstoffs mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd nöthige Menge des Quecksilbersalzes zugesetzt hat, ist nach dem Zusatze desselben zur harnstoffhaltigen Flüssigkeit die Neutralisation mit kohlensaurem Natron nothwendig. Wenn die Mischung, z. B. ein Tropfen derselben, auf einem Uhrglas mit einem Tropfen kohlensaurer Natronlösung vermischt, weiss bleibt, so kann man sicher voraussetzen, dass sich noch freier Harnstoff in der Flüssigkeit befindet; erst dann, wenn sich beim Zusammenfliessen der beiden Tropfen an der Oberfläche derselben eine gelbliche Haut zeigt, ist die Grenze erreicht, oder richtiger, ein wenig überschritten. — Es ist hiernach einleuchtend, dass wenn man den Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung kennt, man auch aus der zur Fällung des Harnstoffs in der angegebenen Weise verbrauchten Menge dieser Lösung die Quantität des in einer harnstoffhaltigen Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs ermitteln kann. Oder wenn man zur Fällung einer bekannten Menge Harnstoffs, sagen wir zu 100 Milligr., ein gewisses Volum der Quecksilberlösung nöthig hatte, so wird in harnstoffhaltigen Flüssigkeiten von unbekanntem Gehalt, ein gleiches Volum derselben die nämliche Menge Harnstoff anzeigen.

Aus dem Volum dieser zur Fällung verbrauchten Quecksilberlösung lässt sich alsdann die vorhandene Menge Harnstoff berechnen; der Verbrauch des halben Volumens zeigt halb so viel, die doppelte Menge doppelt so viel Harnstoff in der Flüssigkeit an. Man bedient sich zur Harnstoffbestimmung zweckmässig einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, von welcher 1 CC. genau 10 Milligr. Harnstoff in der Lösung anzeigt.

Bezüglich der Darstellung der titrirten Quecksilberlösung vergl. den Anhang, wo auch die Bezugsquellen für derartige Lösungen angegeben sind.

Ausführung.

Erfordernisse:

1) Eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, von der 1 CC. genau 10 Milligramm Harnstoff anzeigt.

2) Eine Mischung von 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt und 2 Volumina kalt gesättigten Barytwassers.

3) Eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron.

4) Einige grosse flache Uhrgläser oder Glasplatten.

5) Eine Mohr'sche Bürette mit Quetschhahn, bis zum 0-Punkte 50 CC. fassend.

6) Eine Pipette auf „Ausguss", bis zur Marke 15 CC. fassend.

Zur Bestimmung des Harnstoffs nach dieser Methode ist es nöthig, die im Harne enthaltene Phosphorsäure vorher auszufällen. Dazu dient die unter 2) aufgeführte Lösung von salpetersaurem Baryt und Aetzbaryt.

Man misst eine beliebige Volumensmenge Harn, z. B. 40 CC. in einer Messröhre genau ab und giebt dazu die Hälfte des Volumens, also wenn 40 CC. zur Anwendung kommen, 20 CC. der Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt, rührt mit einem Glasstabe gut um und filtrirt dann den Niederschlag ab. Das Filtrat fängt man in einem Becherglase auf, nimmt mit einer 15 CC. bis zur Marke fassenden Pipette (6) genau 15 CC. desselben heraus und lässt dieselben, ohne den letzten anhängenden Tropfen abzublasen, in ein kleines Becherglas fliessen, welches man dann sofort mit einer Glasplatte bedeckt.

Diese 15 CC. der Mischung entsprechen, da darin 2 Vol. Harn mit 1 Vol. der Barytlösung gemischt sind, genau 10 CC. Harn.

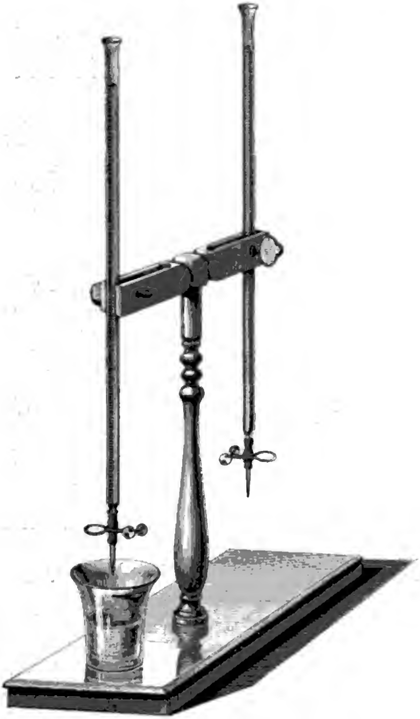
Man spannt nun die Quetschhahnbürette vertical in das dazu gehörige Stativ, füllt mittelst eines kleinen aufgesetzten Trichters die titrirte Quecksilberlösung in die Bürette und zwar genau bis zum 0-Punkte. Sollte dieser etwas überschritten sein, so lässt man von der Lösung durch vorsichtigen Druck am Quetschhahn so viel ausfliessen, bis sich das Flüssigkeitsniveau genau auf den 0-Punkt einstellt, und stellt hierauf das kleine Becherglas mit der Harnmischung darunter. Fig. 45 versinnlicht den ganzen so hergerichteten Apparat.

Man stellt hierauf das Uhrglas, oder die Glasplatte auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers, und lässt zu der Harnmischung im Becherglase die titrirte Quecksilberlösung aus der Bürette, unter beständigem Umrühren mit dem Glasstabe, so lange zufliessen, bis man nicht mehr mit Sicherheit sieht, ob noch ein weiterer Niederschlag erfolgt. Ist dieser Punkt eingetreten, so bringt man von der noch einmal gut umgerührten Flüssigkeit einen Tropfen auf das Uhrglas oder die Glasplatte, und lässt vom Rande des sich auf derselben ausbreitenden Tropfens aus, einen Tropfen der Lösung von kohlensaurem Natron, am besten aus einer kurzen Kaut-

schukpipette zufliessen. Sehr zweckmässig ist dazu der Apparat Fig. 46 (a. f. S.).

Das Fläschchen enthält die kohlensaure Natronlösung, und die Kautschukpipette ist in den Hals desselben eingeschliffen. Bleibt die Mischung

Fig. 45.



weiss, so setzt man zur Flüssigkeit im Becherglase wieder etwas der titrirten Lösung, nimmt dann die Probe mit kohlensaurem Natron abermals vor, und wiederholt dies abwechselnd so lange, bis bei einer neuen Probe aus dem Becherglase nach dem Zufliessen von kohlensaurem Natron eine deutliche gelbe Färbung entsteht.

Man liest alsdann die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit ab, sie geben mit 10 multiplicirt die Anzahl Milligramm Harnstoff an, die in 10 CC. Harn enthalten waren. Hätte man z. B. 14,5 CC.

Quecksilberlösung verbraucht, so enthielten 10 CC. Harn 14,5 × 10 = 145 Milligr. = 0,145 Grm. Harnstoff, 1000 CC. Harn 14,5 Grm. Harnstoff. Unter gewissen Umständen bedarf die erhaltene Zahl jedoch einer Correctur.

Fig. 46.



Correctur der erlangten Resultate, wenn der Harn über 2 Proc. Harnstoff enthält.

Die Quecksilberlösung ist auf eine Harnstofflösung titrirt, welche 2 Proc. Harnstoff enthält. 15 CC. dieser Harnstofflösung bedürfen zur Ausfällung des Harnstoffs und zur Anzeige der vollendeten Fällung 30 CC. Quecksilberlösung; man erhält 45 CC. Mischung, worin sich im Ganzen 30 mal 5,2 = 156 Milligr. freies Quecksilberoxyd befinden, jeder Cubikcentimeter enthält mithin 3,47 Milligr. Quecksilberoxyd. — Wenn die 15 CC. Harnstofflösung 4 Proc. Harnstoff enthalten, und man setzt zu 15 CC. desselben 60 CC. Quecksilberlösung, so hat man zusammen 76 CC. Mischung, worin sich 312 Milligr. Quecksilberoxyd befinden, in jedem Cubikcentimeter der Mischung also 4,16 Milligr., demnach 0,69 Milligr. mehr, als erforderlich ist, um die ursprüngliche Färbung hervorzubringen.

Man begeht daher, wenn der Harnstoffgehalt des Harns höher als 2 Proc. ist, einen Fehler, welcher den Harnstoffgehalt kleiner erscheinen lässt, als er wirklich ist. Um diesen Fehler zu beseitigen, müssen auf 15 CC. Harn für die Anzahl der CC. Quecksilberlösung, die man mehr als 30 CC. zur Fällung gebraucht, der Mischung die halbe Zahl CC. Wasser, vor der Probe mit kohlensaurem Natron zugesetzt werden. — Verbraucht man z. B. 20 CC. mehr, so setzt man 10 CC. Wasser zu.

Correctur der erlangten Resultate, wenn der Harn nur 1 Proc. Harnstoff enthält.

Enthält der Harn nur 1 Proc. Harnstoff oder noch weniger, so muss man umgekehrt, um den Fehler, der hier den Harnstoffgehalt grösser erscheinen lässt, als er wirklich ist, auszugleichen, für je 4 CC. Quecksilberlösung, die man weniger brauchte, als 30 CC., von der Summe der verbrauchten CC. der Quecksilberlösung $^1/_{10}$ CC. abziehen.

Correctur der erlangten Resultate bei hohem Kochsalzgehalte des Harns.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Kochsalz setzen sich in Quecksilberchlorid und salpetersaures Natron um: $HgO, NO_5 + NaCl = HgCl + NaO, NO_5$; da nun Quecksilberchlorid auf den Harnstoff nicht fällend wirkt, so beginnt die Einwirkung erst, wenn alles Kochsalz umgesetzt ist. Es fallen mithin durch den Kochsalzgehalt des Harns die Resultate zu hoch aus. Ist der Kochsalzgehalt des Harns gering, so kann der Fehler vernachlässigt werden. Beträgt er dagegen 1 bis $1^1/_2$ Proc. (nur in den seltensten Fällen dürfte er mehr enthal-

ten), so kann man ohne Weiteres, um die richtige Menge Harnstoff in 10 CC. Harn zu finden, von der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Quecksilberlösung 2 CC. abziehen.

Wo die Menge des Harnstoffs aber sehr genau bestimmt werden sollte, müsste das Chlor des Harns vorher durch salpetersaures Silber ausgefällt oder nach §. 153 b. verfahren werden.

Diese Methode der Harnstoffbestimmung ist sehr einfach in der Ausführung, und giebt unter Voraussetzung richtig gestellter Titerflüssigkeiten, für die Praxis hinlänglich genaue Resultate. Man hüte sich davor, die durch einen reichlichen Farbstoffgehalt des Harns hervorgebrachte, gelbliche Färbung für die Endreaction zu halten. Einige Uebung lässt dies sehr bald unterscheiden.

Inwiefern die Harnstoffbestimmungen nach den verschiedenen hier angeführten Methoden, durch die gleichzeitige Anwesenheit gewisser abnormer Harnbestandtheile unausführbar werden, und wie man in solchen Fällen verfahren muss, wird weiter unten angegeben.

§. 150.

Bestimmung der Harnsäure.

Durch Fällung mit Salzsäure.

Salzsäure fällt aus dem Harne die Harnsäure allmählich nahezu vollständig; in 24 bis 36 Stunden findet eine weitere Ausscheidung nicht mehr statt. Spuren von Harnsäure bleiben gelöst; dagegen reisst die Harnsäure geringe Mengen von Harnfarbstoff mit sich nieder.

Ausführung. 150 bis 200 Grm. Harn werden in einem Becherglase genau abgewogen, oder man nimmt ebenso viele Cubikcentimeter des Harns in Arbeit, dessen specif. Gewicht vorher bestimmt wurde, und berechnet die gegebene Volumenmenge auf Gewicht. Man fügt nun zu dem Harne etwa 5 CC. reine Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, rührt gut um, bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte, und lässt bei möglichst niederer Temperatur, am besten im Keller, 36 Stunden lang stehen. Die nach dieser Zeit vollständig ausgeschiedene Harnsäure bringt man in der Weise auf ein im Luftbade bei 100° C. getrocknetes und gewogenes kleines Filter, dass man zuerst die an der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen kleinen Kryställchen auf das Filter spült, den übrigen gewöhnlich klaren Harn abgiesst, durch Reiben mit einem Glasstabe, der an seinem einen Ende mit nichtvulkanisirten Kautschuk überzogen ist, die Kryställchen von den Wänden des Becherglases völlig losmacht, und endlich den ganzen Niederschlag sorgfältig, mit kleinen Mengen des abgegossenen klaren Harns, auf das Filter spült. Nach dem völligen Abtropfen wird die Harnsäure auf dem Filter mit möglichst geringen Mengen Wassers so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser Silbersolution nicht

mehr trübt. Um mit möglichst geringen Waschwassermengen zum Ziele zu kommen, filtrirt man am zweckmässigsten unter Anwendung der Wasserluftpumpe, oder mittelst der ebenfalls genügende Druckdifferenz erzielenden Zweiflaschenvorrichtung, §. 3 Fig. 2.

Nach beendigtem Auswaschen wird das Filter sammt der Harnsäure in das eine Uhrglas des Filtertrockenapparates, §. 8 Fig. 18, gebracht, das andere darunter gelegt, und nun der Apparat sammt der Klammer im Luftbade bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Das Wägen geschieht, indem man das untere Uhrglas mit dem oberen bedeckt, die Klammer darüber schiebt und nun den ganzen Apparat auf die Wage bringt. Zieht man vom Gesammtgewichte das bekannte des Filters und des Filtertrockenapparates ab, so erhält man die Menge der Harnsäure für die in Arbeit genommene Menge Harn.

Beispiel der Berechnung:

Becherglas mit Harn	218,03 Grm.
Glas	68,03 „
	150,00 Grm. Harn.

Filtertrockenapparat mit bei 100° getrocknetem Filter	19,013 Grm.
Filtertrockenapparat mit getrocknetem Filter und Harnsäure . .	19,058 Grm.

Demnach Harnsäure: 19,058 — 19,013 = 0,045 Harnsäure.
150 : 0,045 = 1000 : x = 0,30 pr. m. Harnsäure.

Inwiefern die Methode der Bestimmung der Harnsäure durch die Gegenwart abnormer Harnbestandtheile modificirt wird, ist weiter unten angegeben.

Die beschriebene Methode der Harnsäurebestimmung ist nach sehr gründlichen Prüfungen derselben (Heintz, Neubauer) für die Praxis hinreichend genau, aber nur unter der Voraussetzung, dass man zum Auswaschen der Harnsäure nicht mehr wie 30 CC. kaltes Wasser verbraucht hat. War die Waschwassermenge grösser, so erleidet man durch die nicht absolute Unlöslichkeit der Harnsäure in Wasser einen Verlust. Bei der Anwendung des Wasserluftpumpen-Filtrirapparates, oder der Zweiflaschenvorrichtung wird man aber niemals auch nur diese Menge Wasser nöthig haben. Hat man bei gewöhnlicher Filtrationsvorrichtung mehr gebraucht, so muss man nach Neubauer eine Correctur anbringen, die darin besteht, dass man für jeden Cubikcentimeter Wasser, den man mehr als 30 CC. verbraucht hat, zu der durch Wägung gefundenen Harnsäure 0,045 Milligramm Harnsäure hinzu addirt.

Hatte man also in dem gewählten Beispiele 55 CC. Wasser zum Auswaschen gebraucht, so wären zu der gefundenen Menge von 0,045 Gramm Harnsäure, 25 × 0,045 Milligramm = 1,125 Milligr. hinzu zu addiren. Wir hätten daher:

$$\begin{array}{rl} & 0{,}04500 \text{ Grm.,} \\ + & 0{,}001125 \text{ „} \\ \hline & 0{,}046125 \text{ Grm.} \end{array}$$

Daher in 1000 Harn: 0,306 Harnsäure.

§. 151.

Bestimmung des Kreatinins nach *Neubauer*.

Die nachstehend beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung des Kreatinins fusst darauf, dass Kreatinin mit Chlorzink eine in kaltem starkem Weingeist kaum lösliche Doppelverbindung von Kreatinin-Chlorzink liefert (vergl. §. 113). 100 Thle. Kreatinin-Chlorzink: $C_8H_7N_3O_2, ZnCl$, entsprechen 62,44 Thln. Kreatinin.

Ausführung. 200 bis 300 Cubikcentimeter des innerhalb 24 Stunden gesammelten, möglichst frischen, an einem kühlen Orte aufbewahrten Harns, dessen specif. Gew. bestimmt wurde, versetzt man mit wenig Kalkmilch bis zur bleibend alkalischen Reaction, und fügt so lange verdünnte Chlorcalciumlösung hinzu, wie noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1 bis 2 Stunden filtrirt man, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Wasser aus, verdunstet Waschwasser und Filtrat im Wasserbade, möglichst schnell, bis zur Consistenz eines dicklichen Syrups, und vermischt diesen noch warm mit 40 bis 45 CC. Alkohol von 95 Proc. Man rührt die Mischung tüchtig durch, bringt sie in ein kleines Becherglas, spült die Schale mit kleinen Mengen Alkohols von der angegebenen Stärke vollkommen nach und lässt die Mischung mindestens 6 bis 8 Stunden im Keller, oder an einem kühlen Orte stehen. Man filtrirt hierauf zuerst die, über dem gebildeten Niederschlage stehende, Flüssigkeit durch ein möglichst kleines Filterchen, bringt dann den Niederschlag auch darauf, und wäscht nach vollständigem Abtropfen der Flüssigkeit, am besten unter Anwendung von Druckdifferenz mit kleinen Mengen Weingeist nach. Ist bei Nichtbenutzung des genannten Vortheils, das gesammte Filtrat viel über 60 Cubikcentimeter geworden, so lässt man es auf dem Sandbade bis auf 50 bis 60 Cubikcentimeter verdunsten. Nach vollständigem Erkalten setzt man demselben $^1/_2$ Cubikcentimeter einer neutralen alkoholischen Lösung von Chlorzink von 1,2 specif. Gew. zu, rührt längere Zeit stark um, und lässt darauf 2 bis 3 Tage mit einer Glasplatte bedeckt im Keller stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bringt man das ausgeschiedene Kreatinin-Chlorzink sorgfältig auf ein kleines, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wobei man das im Becherglase zurückgebliebene mit dem Filtrate nachspült, lässt völlig abtropfen, und wäscht nun mit möglichst kleinen Mengen Alkohols so lange nach, bis letzterer farblos abläuft und mit salpetersaurem Silberoxyd keine Chlorreaction mehr giebt. Dann wird das Filter mit Niederschlag im Filtertrockenapparat bei 100° getrocknet und gewogen.

Die Methode giebt ziemlich gute Resultate. Bei reinem Kreatinin wurden in Controlbestimmungen 99 bis 99,2 Proc. für 100 Proc. gefunden. Sehr wesentlich ist es, das alkoholische Harnextract nicht kürzer wie 6 bis 8 Stunden stehen zu lassen, bevor man zur Fällung schreitet, da sonst das Kochsalz nicht vollständig ausgeschieden wird, und sich dann dem Kreatinin-Chlorzinkniederschlage beimischt. Eine derartige Verunreinigung des letzteren erkennt man durch das Mikroskop.

Inwiefern diese Methode durch die Anwesenheit abnormer Harnbestandtheile beeinflusst wird, ist weiter unten angegeben.

Beispiel der Berechnung:

24 stündige Harnmenge . . . . . 1040 CC.
Specif. Gew. des Harns . . . . . 1,017.

Harnmenge zur Bestimmung des Kreatinins: 300 CC. = 305,1 Grm.

Filterapparat, Filter und Kreatinin-Chlorzink bei 100° getrocknet	21,651 Grm.
Filterapparat und Filter	21,423 „
Kreatinin-Chlorzink	0,228 Grm.

300 CC. : 0,228 Grm. = 1040 CC. : x = 0,790 Grm.

Demnach 0,790 Grm. Kreatinin-Chlorzink = 0,493 Grm. Kreatinin

$$\frac{62,44 \cdot 0,79}{100} = 0,493$$

in der 24 stündigen Menge Harn.

In 1000 Grm. Harn also

$$\frac{0,493 \cdot 1000}{1057,7} = 0,466 \text{ Grm. Kreatinin.}$$

§. 152.

Bestimmung der feuerbeständigen anorganischen Salze.

1) Man hat dazu an Apparaten nichts nöthig, wie einen geräumigen Porzellanglühtiegel.

10 bis 12 Grm. Harn werden in einem vorher genau gewogenen Porzellanglühtiegel im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, hierauf vorsichtig, um durch Uebersteigen keinen Verlust zu erleiden, zuerst im Sandbade, darauf über der Gaslampe so lange mässig erhitzt, bis kein Aufblähen der Masse mehr stattfindet; dann verstärkt man die Hitze allmählich bis zum Dunkelrothglühen des Bodens des Porzellantiegels, und erhält so lange auf dieser Temperatur, bis alle Kohle verbrannt, und die Asche ganz weiss geworden ist. Es ist vor Allem die Hitze nicht bis zum Schmelzen der Salze zu steigern. Ist letzteres der Fall, so hüllt die schmelzende Masse Kohlentheilchen ein, die dann nicht mehr verbrennen; auch können sich bei zu starker Hitze Chloralkalien verflüchtigen. Ist alle Kohle verbrannt, was bei vorsichtig geleiteter Hitze ziemlich lange Zeit beansprucht, so lässt man abkühlen und wägt. Das Gewicht *minus* dem des Tiegels ist gleich dem der feuerbeständigen Salze.

Diese Methode ist mit gewissen Fehlerquellen (leicht eintretende unvollkommene Verbrennung der Kohle, Verflüchtigung von Spuren von Chloralkalien) behaftet, giebt aber bei vorsichtiger Ausführung für die Praxis brauchbare Resultate.

2) Will man ganz genaue Resultate erhalten, so verfährt man nach Neubauer wie folgt:

Man verdunstet den gewogenen Harn in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne, erhitzt dann den Rückstand über der Gaslampe vorsichtig so lange, bis sich aus der blasigen Masse keine Gasblasen mehr entwickeln, extrahirt nun die Kohle mit kochendem Wasser, filtrirt durch ein kleines Filterchen von bekanntem Aschengehalt, laugt die Kohle mit heissem Wasser vollständig aus und trocknet schliesslich Filterchen und kohligen Rückstand in der Platinschale im Wasserbade. Dann glüht man schwach, wobei Kohle und Filterchen leicht vollständig verbrennen, bringt die wässerige Lösung der löslichen Salze in die Schale, verdunstet im Wasserbade, trocknet im Luftbade, um durch Decrepitation keinen Verlust beim Glühen zu erleiden, noch stärker und glüht endlich bei bedeckter Schale zur schwachen Rothgluth. Nach Abzug des Gewichtes der Filterasche und jenes der Schale erhält man das Gewicht der feuerbeständigen Salze.

Beispiel der Berechnung:

Glühtiegel mit Harn	29,580 Grm.
Tiegel	21,350 „
Harn . . .	8,230 Grm.
Tiegel mit Asche	21,460 Grm.
Tiegel	21,350 „
Asche . . .	0,110 Grm.

$$8{,}230 : 0{,}110 = 1000 : x = 13{,}36 \text{ Grm.}$$

Soll die Menge der Asche auf die innerhalb 24 Stunden gelassene Harnmenge berechnet werden, so geschieht diese Berechnung wie in dem vorigen Beispiele (§. 151).

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Harnasche auf gewichtsanalytischem Wege sind die Methoden der quantitativen Mineralanalyse einzuschlagen, wie sie in den Handbüchern der analytischen Chemie, insbesondere in Fresenius: *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 5. *Aufl.*, genau beschrieben sind.

§. 153.

Bestimmung des Chlornatriums (resp. Chlors).

a. Volumetrisch nach Liebig.

Diese Methode gründet sich darauf, dass Harnstofflösungen, demnach auch Harn, durch salpetersaures Quecksilberoxyd, nicht aber durch Quecksilberchlorid gefällt werden. Enthält aber die Harnstofflösung (Harn) Chlornatrium, so entsteht so lange keine bleibende Fällung durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis alles Chlornatrium mit der Quecksilberoxydlösung sich in salpetersaures Natron und Quecksilberchlorid umgesetzt hat: $NaCl + HgO, NO_5 = NaO, NO_5 + HgCl$. Ueber diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen der Quecksilberoxydlösung eine bleibende, weisse Trübung hervor.

Wenn man das Gewicht des in einem bestimmten Volumen der Queck-

silberlösung enthaltenen Quecksilbers kennt, und volumetrisch ermittelt hat, wie viel man von der Lösung einer kochsalzhaltigen Harnstofflösung von unbekanntem Gehalte zusetzen muss, um die Endreaction: die bleibende Trübung hervorzurufen, so kennt man damit den Kochsalz- resp. Chlorgehalt dieser Lösung. 1 Aeq. Quecksilber in der verbrauchten Lösung = 100 Gewthln. entspricht genau 1 Aeq. Kochsalz = 58,5 Gewthln., oder 1 Aeq. Chlor = 35,5 Gewthln.

Die zur Bestimmung des Kochsalzes erforderliche Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ist zweckmässig so titrirt, dass

1 Cubikcentimeter derselben 10 Milligramm Kochsalz anzeigt.

Ausführung.

Erfordernisse:

1) Eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (1 CC. = 10 Milligrm. Kochsalz = 6,068 Milligrm. Chlor).

2) Eine Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt. Dieselbe, wie sie für die Harnstoffbestimmung nach Liebig nöthig ist. §. 149, 3.

3) Eine Mohr'sche Quetschhahnbürette, sowie eine Pipette à 15 CC.

Man misst 40 CC. Harn genau ab, mischt sie mit 20 CC. der Barytlösung, rührt gut durcheinander, filtrirt den Niederschlag ab, lässt abtropfen, und säuert das alkalische Filtrat sehr vorsichtig mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction an. (Jeder Ueberschuss von Salpetersäure ist sorgfältig zu vermeiden.)

Von dieser schwach sauren Flüssigkeit misst man sich mittelst einer Pipette 15 CC. = 10 CC. Harn in ein kleines Becherglas, füllt die titrirte Quecksilberlösung in die Bürette, stellt dieselbe auf 0 ein, und lässt die Lösung vorsichtig zu dem Harne im Becherglase, den man in rotirende Bewegung versetzt, fliessen. Die ersten Tropfen schon bringen eine Trübung hervor, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet; verschwindet dieselbe beim Umschütteln nicht mehr, so liest man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Quecksilberlösung ab. Mit 10 multiplicirt, giebt sie die Menge des in 10 CC. Harn enthaltenen Kochsalzes in Milligrammen an.

Hätte man 11,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so hätten wir $11,5 \times 10 = 115$ Milligrm. Kochsalz in 10 CC. Harn, daher in 1000 CC. 11,5 Grm. Kochsalz.

Diese Methode der Kochsalzbestimmung ist eben so genau, als leicht und schnell auszuführen.

Inwiefern diese Methode bei Gegenwart abnormer Harnbestandtheile modificirt werden muss, ist weiter unten angegeben.

b. Volumetrische Bestimmung des Chlornatriums (resp. Chlors) und Harnstoffs mittelst einer und derselben Quecksilberlösung nach Rautenberg.

Die gleichzeitige Anwesenheit des Chlornatriums im Harn macht die Liebig'sche Methode der Harnstoffbestimmung (§. 149) ungenau und Correctionen nöthig. Die letzteren erspart man, und erhält doch genaue Resultate durch nachstehende Methode:

Die wesentlichste Abweichung derselben besteht einmal darin, dass das Chlornatrium mittelst derselben Quecksilberlösung wie der Harnstoff bestimmt wird, was voraussetzt, dass dieselbe auch auf Chlornatrium titrirt ist, so dass man weiss, wieviel Chlornatrium durch Zusatz der Quecksilberlösung bis zur bleibenden Trübung angezeigt wird; sodann in dem Ersatze der Sodalösung bei der Bestimmung des Harnstoffs, resp. der Endreaction, durch in Wasser aufgerührtes doppelt-kohlensaures Natron; es wird dadurch bei sehr kochsalzreichen Harnen der störende Einfluss des gebildeten Sublimats beseitigt, welcher zwar durch einfaches, nicht aber durch doppelt kohlensaures Natron gefällt wird. Die erwähnte Endreaction: die gelbe Färbung, tritt daher sehr rein ein, und man kann den Harn bis auf 1 oder 2 Milligramm Harnstoff genau austitriren.

Die Erfordernisse sind demnach bei dieser Methode dieselben, wie bei den in §. 149 beschriebenen, ausserdem aber eine Lösung von Natronbicarbonat, möglichst frei von einfach kohlensaurem Natron sein muss. Um eine solche zu erhalten, verfährt man in nachstehender Weise:

Käufliches doppelt-kohlensaures Natron wird fein zerrieben und in eine weite Glasröhre gebracht, welche oben trichterförmig erweitert, und unten verjüngt ist. Unten wird ein Asbestpfropfen eingeschoben, darauf das Salz gebracht und oben ein Kautschukpfropf aufgesetzt. Das untere Ende trägt ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn. Will man das Salz benutzen, so giesst man etwas destillirtes Wasser oben auf, lässt nach Oeffnung des Quetschhahns dasselbe durch das Salz ausfliessen, und laugt so das einfache kohlensaure Natron aus.

Ausführung.

Bestimmung des Chlornatriums resp. Chlors. 15 CC. der filtrirten Harnbarytmischung werden schwach mit Salpetersäure angesäuert, und mit der zur Harnstoffbestimmung bestimmten Quecksilberlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt. Man liest die verbrauchten CC. ab und berechnet auf Chlornatrium oder auf Chlor. Gleicherweise dient dieser Versuch aber auch als Correction für die Harnstoffbestimmung.

Zur Bestimmung des Harnstoffs misst man weitere 15 CC. der Harnmischung in ein Becherglas und lässt, ohne mit Salpetersäure vorher anzusäuern, die Quecksilberlösung aus der Bürette allmählich zufliessen, wobei man die Mischung, durch successiven Zusatz von frisch gefälltem kohlensaurem Kalk, beständig neutral erhält. Wenn man keine Ver-

dickung des Niederschlags mehr beobachtet, so bringt man den Probetropfen auf eine gut gereinigte, auf der unteren Fläche zweckmässig mit Asphaltfirniss überzogene Glasplatte, nimmt vom doppelt-kohlensauren Natron etwas in ein Becherglas, rührt es mit wenig Wasser zu einem Brei an, und bedeckt mittelst eines Glasstabes den Probetropfen, mit einem Tropfen des aufgerührten Bicarbonatbreies. Das Erscheinen der ersten deutlich gelben Färbung zeigt die Beendigung der Reaction an.

Man liest nun die verbrauchten CC. ab, und erfährt daraus, nach Abzug der im ersten Versuche bis zur bleibenden Trübung zugesetzten, und der für Verdünnung in Abzug zu bringenden, die den Harnstoff anzeigenden Cubikcentimeter, woraus der letztere nach §. 149 berechnet wird.

Vergl. ausserdem weiter unten §. 166, wo ein Beispiel der Berechnung für diese Methode gegeben ist.

c. Bestimmung des Chlornatriums, resp. Chlors volumetrisch nach Mohr.

Neutrale Lösungen von Chlornatrium, die zugleich phosphorsaure Alkalien, und einige Tropfen neutrales chromsaures Kali enthalten, verhalten sich gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wie folgt: Lässt man die letztere aus einer Bürette tropfenweise zufliessen, so wird zuerst nur Chlorsilber gefällt. Ist alles Chlorsilber gefällt, so bewirkt der nächste Tropfen der Silberlösung eine röthliche Färbung von gefälltem chromsaurem Silberoxyd. In diesem Augenblicke ist aber noch alle Phosphorsäure in Lösung, die erst dann gefällt wird, wenn alles chromsaure Kali zersetzt ist. Fügt man daher zu einer Lösung von Chlornatrium und phosphorsauren Alkalien einige Tropfen von neutralem chromsaurem Kali, und dann Silbersalpeter bis zur bleibend röthlichen Färbung, so kann man aus dem Volum der bis zur Endreaction verbrauchten titrirten Silberlösung, den Gehalt der Lösung an Chlornatrium sofort berechnen: $NaCl + AgO, NO_5 = NaO, NO_5 + AgCl$. Für je 1 Aeq. (108 Gewthle.) verbrauchten Silbers, sind in der Lösung 1 Aeq. Chlornatrium (58,5 Gewthle.), oder 1 Aeq. Chlor (35,5 Gewthle.) enthalten.

Wenn diese Methode mit dem Harne genaue Resultate geben soll, so müssen die organischen Stoffe desselben vorher zerstört werden.

Erfordernisse.

1. Eine titrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von der zweckmässig 1 CC. 10 Milligramm Chlornatrium = 6,068 Milligramm Chlor anzeigt.
2. Eine kalt gesättigte Lösung von neutralem chromsaurem Kali.
3. Eine kleine Platinschale.
4. Eine Mohr'sche Quetschhahnbürette.
5. Eine 10 CC.-Pipette auf „Ausguss".

Ausführung.

Man pipettirt 10 CC. Harn in eine kleine Platinschale, setzt 1 bis 2 Grm. chlorfreien Salpeter zu, und dampft im Wasserbade zur Trockne ab. Den Rückstand erhitzt man vorsichtig über der Gaslampe so lange, bis

alle Kohle verbrannt ist, und derselbe eine weisse Salzmasse darstellt. Man lässt erkalten, behandelt mit wenig Wasser, filtrirt die Lösung durch ein kleines Filterchen in ein Becherglas, spült die Schale mittelst der Spritzflasche mit Wasser nach, welches gleichzeitig zum Auswaschen der unlöslichen Salze auf dem Filterchen dient, macht das alkalische Filtrat durch tropfenweisen Zusatz von sehr verdünnter Salpetersäure schwach sauer, stellt endlich durch Hinzufügen einer Messerspitze von kohlensaurem Kalk neutrale Reaction und somit, da hierdurch zugleich die Kohlensäure ausgetrieben ist, die richtigen Fällungsbedingungen her. Man versetzt hierauf die (nicht filtrirte) Mischung mit 2 bis 3 Tropfen der neutralen Kalichromatlösung, und lässt nun aus der bis zum Nullpunkte aufgefüllten Bürette die Silberlösung so lange zufliessen, bis die Fällung auch nach dem Umrühren eine deutlich röthliche Farbenüance (sehr sicher zu erkennen) beibehält. Man rühre aber, bevor man die röthliche Färbung als eine bleibende betrachtet, die Mischung tüchtig um.

Man liest nun die verbrauchten Cubikcentimeter der Silberlösung ab; mit 10 multiplicirt geben sie den Chlornatriumgehalt für 10 CC. Harn.

Beispiel.

10 CC. Harn in obiger Weise behandelt, brauchten bis zur Endreaction 11,5 CC. Silberlösung.

Es waren demnach in 10 CC. Harn enthalten $11,5 \times 10 = 115$ Milligramm Chlornatrium. Demnach in 1000 CC. Harn 11,5 Grm. Chlornatrium.

§. 154.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Volumetrisch, durch eine titrirte Lösung von essigsaurem Uranoxyd nach Neubauer.

Diese Methode beruht auf der vollständigen Fällung der Phosphorsäure aus ihrer essigsauren Lösung, oder bei Gegenwart von freier Essigsäure, durch eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd. Der gelblich weisse Niederschlag enthält phosphorsaures Uranoxyd von bekannter Zusammensetzung. Der geringste Ueberschuss der zugesetzten Uranoxydlösung giebt sich durch die röthliche Färbung zu erkennen, welche die Flüssigkeit auf Zusatz von Ferrocyankalium annimmt, da Lösungen von Uranoxydsalzen mit Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag geben.

Die Uranoxydlösungen sind zweckmässig so titrirt, dass 1 CC. derselben genau 0,005 Grm. = 5 Milligramm wasserfreie Phosphorsäure, PO_5, anzeigt.

Erfordernisse.

1. Eine essigsaure Uranoxydlösung von angegebenem Titer.
2. Eine Lösung von essigsaurem Natron mit freier Essigsäure. Man löst 100 Grm. essigsaures Natron in 900 Cubikcentimeter Wasser, und bringt die

Lösung durch Zusatz von 100 CC. Acetum concentratum auf das Volum von 1 Liter (1000 CC.).

3. Eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte Mohr'sche Bürette.
4. Porzellanplatten oder Porzellantiegeldeckel.
5. Eine 50 CC.-Pipette und eine 5 CC.-Pipette.

Ausführung.

a. Bestimmung der Gesammtphosphorsäure.

50 CC. des zuvor filtrirten Harns bringt man mit der Pipette in ein Becherglas, setzt 5 CC. der essigsauren Natronlösung hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, und lässt die Uranoxydlösung aus der Bürette zufliessen. Wenn man keine deutliche Vermehrung des Niederschlags mehr bemerkt, so giebt man 1 bis 2 Tropfen der wohlumgerührten Mischung auf eine weisse Porzellanfläche, und lässt auf die Mitte des ausgebreiteten Tropfens mittelst eines dünnen Glasstabes, oder eines enge ausgezogenen Glasröhrchens, einen Tropfen einer nur schwach gelblich gefärbten Ferrocyankaliumlösung fallen. Tritt noch keine röthliche Färbung ein, so lässt man nun vorsichtig noch $^1/_2$ CC. der Uranoxydlösung zufliessen, rührt wieder um, macht die Probe noch einmal und wiederholt das so lange, bis ein Tropfen der Ferrocyankaliumlösung einen röthlich braunen Schimmer hervorruft. Man erwärmt nun noch 1 bis 2 Minuten im Wasserbade und prüft abermals; tritt auch jetzt die Reaction wieder deutlich ein, so ist der Versuch beendigt. Im Gegenfalle muss noch Uranoxydlösung hinzugefügt werden, bis die Reaction auch nach dem Erwärmen bleibend eintritt.

Man liest schliesslich die verbrauchten Cubikcentimeter der Uranoxydlösung ab. Sie geben mit 5 multiplicirt, die Menge der Phosphorsäure in Milligrammen ausgedrückt, für 50 CC. Harn.

Hätte man z. B. bis zum Eintritte der Endreaction 22,5 CC. Uranoxydlösung verbraucht, so wären in 50 CC. Harn $22{,}5 \times 5 = 112{,}5$ Milligramm Phosphorsäure $= 0{,}1125$ Grm. enthalten gewesen, demnach in 1000 CC. Harn 2,250 Grm. Phosphorsäure.

b. Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Phosphorsäure.

200 CC. des filtrirten Harns versetzt man mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction, lässt 12 Stunden stehen, sammelt die ausgeschiedenen Erdphosphate auf einem kleinen Filter, wäscht sie mit ammoniakhaltigem Wasser aus, stösst das Filter durch, spült den Niederschlag mittelst der Spritzflasche vollständig in das darunter gestellte Becherglas, löst ihn unter Erhitzen in möglichst wenig Essigsäure, verdünnt mit Wasser genau bis auf 50 CC., fügt 5 CC. der essigsauren Natronlösung hinzu, und titrirt wie unter a. angegeben.

Die verbrauchten CC. der Uranoxydlösung mit 5 multiplicirt, geben die Menge der in 200 Harn enthaltenen, an alkalische Erden gebundenen Phosphorsäure, in Milligrammen ausgedrückt an.

Hätte man z. B. bis zur Endreaction nur 10,5 CC. Uranoxydlösung

verbraucht, so entsprächen diese $10,5 \times 5 = 52,5$ Milligramm Phosphorsäure an alkalische Erden gebunden, für 200 CC. Harn. Demnach in 1000 CC. Harn 0,2625 Grm. an alkalische Erden gebundene Phosphorsäure.

c. Bestimmung der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure.

Dieselbe erhält man einfach durch Rechnung, nach Ausführung der Bestimmung der Gesammtphosphorsäure, und der an alkalische Erden gebundenen. Die Differenz der ersteren und der letzteren ist natürlich gleich der an Alkalien gebundenen.

Beträgt nach den sub a und b gegebenen Beispielen für 1000 CC. Harn berechnet

1. die Gesammtphosphorsäure	2,2500 Grm.
2. die an Erden gebundene .	0,2625 „

so ist die an Alkalien gebundene Phosphorsäure in 1000 CC. Harn 1,9875 Grm.

§. 155.

Zur Bestimmung der **Schwefelsäure**, des **Kalks** und der **Magnesia**, sowie zur Trennung der beiden letzteren in dem Harne, ohne Einäscherung desselben, sind verschiedene Methoden angegeben. Sie sind aber meist ebenso umständlich, ja noch umständlicher, und jedenfalls weniger genau, als die Bestimmungen dieser Bestandtheile in der Asche des Harns. Die letzteren aber werden nach den allgemeinen Regeln der quantitativen anorganischen Analyse ausgeführt. Vergl. Fresenius, *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 5. Aufl., §. 132, §. 103 β, §. 154 6, a.

§. 156.

Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.

Zur Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe, besitzen wir eine bequeme und zugleich genaue Methode nicht. Die nächstliegende wäre, eine gewogene Quantität Harn im Wasserbade abzudampfen, und den Rückstand im Luftbade bei 100° C. so lange zu trocknen, wie noch Gewichtsabnahme stattfindet. Diese Methode giebt aber deshalb wenig genaue Resultate, weil einerseits der Harnrückstand sehr hygroskopisch ist und das Wasser hartnäckig zurückhält, aber andererseits auch deshalb, weil während des Abdampfens und Trocknens, unter der Einwirkung des sauren phosphorsauren Natrons des Harns, fortwährend geringe Mengen von Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden.

Eine von Neubauer (*Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns*, 5. *Aufl.*, *S.* 127) vorgeschlagene Methode eliminirt den durch Entweichen des Ammoniaks bedingten Fehler, ist aber in der Ausführung zu umständlich.

Annähernd und für praktische Zwecke genügend genau findet man den Gehalt des Harns an festen Stoffen, wenn man das specifische Gewicht desselben genau bestimmt, und die zwei letzten Ziffern des auf drei Decimalen berechneten specifischen Gewichts mit der Zahl 2,33 multiplicirt. Dies Product ist annähernd der Gehalt des Harns an festen Stoffen in *pro mille* ausgedrückt.

Beispiel der Berechnung.

Specifisches Gewicht des Harns 1,026
$26 \times 2,33 = 60,88$
In 1000 Thln. Harn demnach 60,88 feste Stoffe
demnach 939,12 Wasser.

§. 157.

Bestimmung des Säuregrades des Harns.

Für ärztliche und physiologische Zwecke kann es unter Umständen von Interesse sein, zu erfahren, ob die freie Säure des Harns, oder richtiger, ob die saure Reaction des Harns bedingenden Bestandtheile zu- oder abnehmen.

Man ermittelt dies, indem man einer genau abgemessenen Menge Harns eine verdünnte, titrirte Natronlauge so lange tropfenweise zusetzt, bis ein Tropfen des Harns, auf empfindliches Lackmuspapier gebracht letzteres nicht mehr röthet, geröthetes Lackmuspapier aber noch nicht bläut. Die verbrauchten Volumtheile der Natronlauge geben das Maass der Acidität des Harns; sie können in Milligrammen Oxalsäure (diejenige Säure, auf welche die Natronlauge gewöhnlich titrirt ist) ausgedrückt werden.

Erfordernisse.

Zur Ausführung der Bestimmung sind eine Mohr'sche Bürette, eine titrirte Natronlauge, welche hinreichend verdünnt ist, und empfindliche Reagenspapiere nöthig.

Für den vorliegenden Zweck ist es ganz geeignet, wenn 1 CC. der Natronlauge 0,0031 Grm. Natron enthält. Da die in den Laboratorien gebräuchliche sogenannte Normalnatronlauge in 1 CC. 0,031 Grm. Natron enthält, so stellt man sich aus dieser, die für unseren Zweck nöthige Natronlauge einfach in der Art dar, dass man dieselbe durch Vermischen mit Wasser, genau auf das zehnfache Volumen bringt.

1 CC. der Natronlauge entspricht dann 0,0063 Grm. = 6,3 Milligramm krystallisirter Oxalsäure.

Ausführung.

Man misst sich genau 100 CC. Harn in ein Becherglas, füllt die Bürette bis zum Nullpunkte mit der verdünnten Natronlauge, stellt das Becherglas darunter, und lässt nun tropfenweise, unter Umrühren des Harns. so lange Natronlauge zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen des Harns Lackmuspapier nicht mehr röthet, aber rothes Lackmuspapier auch

noch nicht bläut. Die Anzahl der verbrauchten CC. Natronlauge ergiebt dann die Acidität des Harns.

Wären z. B. 12 CC. Natronlauge verbraucht, so entsprächen dieselben 12 × 0,0063 Grm. krystallisirter Oxalsäure; d. h. 75 Milligramm Oxalsäure würden dieselbe Acidität bedingen.

§. 158.

Bestimmung des Gesammtstickstoffs des Harns.

Die Methode fusst auf der Thatsache, dass der Stickstoff stickstoffhaltiger organischer Stoffe, falls derselbe nicht in der Form von Salpetersäure, oder in der verwandten von Nitroverbindungen, darin enthalten ist, beim Glühen mit **Natronkalk** vollständig in **Ammoniak** übergeführt wird, welches an eine Säure gebunden, und dann entweder durch Gewichtsbestimmung als Platinsalmiak gewogen, oder maassanalytisch bestimmt werden kann.

a. Methode von Seegen.

Erfordernisse.

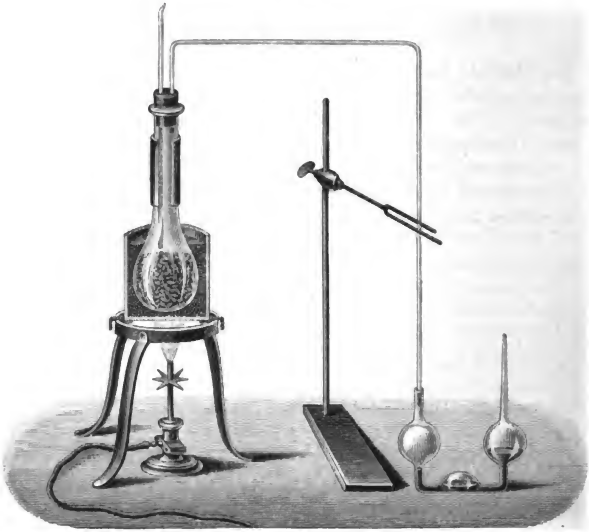
1. Ein starker Glaskolben von etwa 100 CC. Inhalt und 10 bis 12 Centimeter langem Halse.
2. Eine passende kleine Sandcapelle.
3. Ein Péligot'scher Stickstoffapparat.
4. Natronkalk, ebenso wie für die elementaranalytische Stickstoffbestimmung.
5. Normalschwefelsäure, 1 CC. = 0,049 Grm. Schwefelsäurehydrat.
6. Normalnatronlauge, 1 CC. = 0,031 Grm. Natron.

Ausführung.

Man bringt in den Glaskolben, der vollständig trocken sein muss, so viel Natronkalk, dass der Boden etwa $^1/_2$ Zoll damit bedeckt ist, und setzt ihn hierauf möglichst tief in die Sandcapelle ein. Man umgiebt dann den Hals mit Messingblech, füllt die Sandcapelle so hoch wie möglich mit Sand, und lässt 5 CC. Harn mittelst einer Pipette auf den Natronkalk mit der Vorsicht fliessen, dass nichts davon an den Hals des Kolbens gelangt, füllt Natronkalk nach, so dass der Harn vollkommen aufgesaugt wird, und noch eine Natronkalkschicht darüber steht, schliesst hierauf den Kolben luftdicht mittelst eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens, dessen eine Bohrung eine, bis in die Erweiterung des Kolbens, aber nicht unter das Niveau der Natronkalkschicht reichende Glasröhre aufnimmt, welche oberhalb des Stopfens capillar ausgezogen und zugeschmolzen ist, während in die zweite Bohrung eine Schenkelröhre eingesetzt ist, deren äusseres Ende mittelst eines Kautschukschlauches mit dem Stickstoffapparate verbunden ist, der genau 20 CC. der Normalschwefelsäure enthält, die man aus einer Pipette hatte einfliessen lassen. Fig. 47 (a. f. S.) verdeutlicht den zusammengestellten Apparat.

Man erhitzt nun mittelst eines Bunsen'schen Rundbrenners so lange, als man noch Gasentwickelung beobachtet. Dann schiebt man über das offene Ende des Stickstoffapparats einen Kautschukschlauch, kneipt das zugeschmolzene Ende der Glasröhre im Stopfen ab, und saugt langsam und vorsichtig 2 bis 3 Minuten lang atmosphärische Luft durch den Apparat, um alles Ammoniak in den Stickstoffapparat zu treiben. Man nimmt dann

Fig. 47.



den Stickstoffapparat ab, entleert seinen Inhalt möglichst vollständig in ein Becherglas, spült noch ein paar Mal sorgfältig den Apparat mit Wasser nach, und titrirt mit der Normalnatronlauge in folgender Weise.

Man färbt die Schwefelsäure durch Lackmustinctur schwach roth, und lässt hierauf die Normalnatronlauge aus einer Mohr'schen Bürette, unter beständigem Umrühren tropfenweise so lange in die Schwefelsäure fliessen, bis die rothe Färbung der Flüssigkeit in eine bleibend blaue übergeht. Mit dem Ablesen der verbrauchten CC. der Normalnatronlauge ist der Versuch beendigt. Die Normalschwefelsäure und die Normalnatronlauge sind so aufeinander gestellt, dass 1 CC. der Säure durch 1 CC. der Lauge genau neutralisirt wird. 20 CC. der Säure bedürfen also zur Sättigung 20 CC. Natronlauge. Nach dem Versuch ist aber ein Theil der Säure be-

reits durch Ammoniak gesättigt, man wird daher dann zur Sättigung weniger Cubikcentimeter Natronlauge brauchen. Die Differenz der vorher und nachher gebrauchten Cubikcentimeter der Natronlauge giebt die Menge der durch Ammoniak gesättigten Säure, und somit auch den Stickstoffgehalt an. Jeder weniger gebrauchte Cubikcentimeter der Natronlauge entspricht 0,017 Grm. Ammoniak, und demnach 0,014 Grm. Stickstoff.

Beispiel der Berechnung.

Harnmenge in 24 Stunden 1250 CC.
Zum Versuch wurden verwendet 5 CC. Harn.
Verbrauchte Natronlauge nach dem Versuch 11,3 CC.
Demnach durch Ammoniak gesättigt 8,7 CC.
1 CC. der Säure durch Ammoniak gesättigt = 0,014 Grm. Stickstoff.
Demnach $8,7 \times 0,014 = 0,1218$ Grm. Stickstoff für 5 CC. Harn.

$$\frac{0,1218 \times 1250}{5} = 30,45$$ Grm. Stickstoff, in 24 Stunden ausgeschieden.

b. Methode von Voit.

Sie ist im Principe dieselbe, wie die soeben beschriebene, weicht aber in der Ausführung wesentlich ab.

In ein flaches Porzellanschälchen von etwa 8 Centimeter Durchmesser, auf dessen breiten Rand ein Glasdeckel aufgeschliffen ist, bringt man ausgeglühten feinen Quarzsand, und wägt darauf das Ganze. Man lässt dann 5 CC. Harn aus einer Pipette auf den Quarzsand fliessen, welcher in solcher Menge vorhanden sein muss, dass er den Harn völlig aufsaugt, und wägt zur Controle der Messung noch einmal. Man bringt hierauf das unbedeckte Schälchen unter den Recipienten der Luftpumpe, evacuirt und lässt es so lange im luftverdünnten Raume, bis man die Masse von den Wänden der Schale gut und trocken ablösen kann. Dann wird das erhaltene völlig trockene Pulver mit Natronkalk gemischt, und in kurzen Verbrennungsröhren mit angefügtem Stickstoffapparate verbrannt. Das entbundene Ammoniak wird entweder an Salzsäure gebunden und als Platinsalmiak bestimmt, oder wie oben mit titrirter Schwefelsäure aufgefangen, und durch Zurücktitriren mittelst Natronlauge bestimmt. Die Ausführung geschieht demnach genau so, wie bei der elementaranalytischen Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmung, und verweisen wir bezüglich der Details dieser Methode auf Fresenius, *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 5. *Aufl.*, S. 601 *bis* 607.

c. Bestimmung abnormer Harnbestandtheile.

Mit einiger Genauigkeit sind von diesen nur nachstehende bestimmbar.

§. 159.

Bestimmung des Albumins.

a. Durch Wägung.

Diese Methode gründet sich darauf, dass Albumin durch Kochhitze aus seinen Lösungen als coagulirtes Albumin, vollständig niedergeschlagen wird.

Ausführung.

In ein entsprechend geräumiges, wenigstens das Doppelte der in Arbeit genommenen Flüssigkeitsmenge fassendes Becherglas, bringe man mittelst einer Pipette, je nach der durch die qualitative Probe ermittelten ungefähren Menge des Albumins 20, oder 50, oder 100 CC. des frischen, bei Gegenwart trübender Körper filtrirten Harns, und erhitze vorsichtig unter gutem Umrühren über einer kleinen Gas- oder Weingeistflamme. Sowie sich der Harn zu trüben beginnt, was gegen den Kochpunkt geschehen wird, spritze man mittelst eines in Essigsäure getauchten Glasstabes ein Paar Tröpfchen Essigsäure zu, worauf bald grobflockige Gerinnung des Albumins eintreten wird. Man muss aber jeden Ueberschuss der Säure sorgfältig vermeiden, da sonst ein Theil des Albumins sich in der überschüssigen Säure auflösen, und dadurch für die Bestimmung verloren gehen würde. In der Regel genügen 2 bis 3 Tröpfchen der Säure. Auch vor dem Erwärmen kann man den Harn mit etwas Essigsäure versetzen, hier ist aber noch grössere Vorsicht nöthig, da, wenn man zu viel Säure zugesetzt hat, gar keine Gerinnung mehr beim Erhitzen erfolgt. Wenn der Harn sauer reagirt, so ist der Zusatz von Essigsäure gerade nicht immer unumgänglich nothwendig, doch wird dadurch die grobflockige und vollständige Coagulation des Albumins jedenfalls sehr befördert. Man hat während des Erhitzens Sorge zu tragen, dass der Harn, der stark schäumt, nicht überläuft und nicht anbrennt, was man dadurch erreicht, dass man das Gefäss öfter vom Feuer entfernt und umschüttelt. Aus demselben Grunde ist ein zu kleines Becherglas zu vermeiden.

Hat sich das Albumin gut abgeschieden, so bringt man es auf ein unter den nöthigen Cautelen (vergl. §. 8) bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht es zuerst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol vollkommen aus, presst Filter mit Niederschlag gelinde zwischen Schichten von Filtrirpapier, und bringt es dann in den Filtertrockenapparat. Man trocknet nun bei 110° C. im Luftbade so lange, bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Nach Abzug des Gewichtes des Filters, und jenes des Filtertrockenapparats, erhält man das Gewicht des Albumins.

Genauer wird die Bestimmung, wenn man ein bei 110° C. getrocknetes Filter von bekanntem Aschengehalt anwendet. In diesem Falle verbrennt man nach dem Wägen Filter mit Coagulum in einer gewogenen

kleinen Platinschale, wägt die Asche, und erhält nach Abzug der erhaltenen Asche und der Filterasche, das Gewicht des aschenfreien Albumins.

Ist man im Besitze von Wasserluftpumpenvorrichtungen, oder ähnlich wirkenden Filtrirvorrichtungen, so ist das Auswaschen des Albumincoagulums in kurzer Zeit mit kleinen Flüssigkeitsmengen beendigt, und auch das Trocknen sehr erleichtert.

Sollte der Harn so reich an Albumin sein, dass er bei der qualitativen Probe zu einer steifen Gallerte erstarrt, so muss er vor dem Kochen mit einem natürlich entsprechenden Volumen Wasser verdünnt werden. Auch ist in diesem Falle eine geringere Menge Harn, etwa nur 20 bis 30 CC. in Arbeit zu nehmen.

Beispiel der Berechnung:

Filtertrockenapparat mit bei 110° C. getrocknetem Filter wog .	19,253 Grm.
Filtertrockenapparat mit bei 110° C. getrocknetem und bei 110° C. getrocknetem Albumin	19,852 „
Differenz = Albumin	0,599 Grm.

In Arbeit genommener Harn 50 CC.

$$\text{Daher } \frac{0{,}599 \times 1000}{50} = 11{,}98 \text{ Grm. Albumin in 1000 CC. Harn.}$$

b. Durch Circumpolarisation.

Zur Bestimmung des Albumins auf optischem Wege ist ein Ventzke-Soleil'sches Polarisationsinstrument, ein sogenanntes Saccharimeter, nothwendig, weiterhin aber erforderlich, dass der Harn vollkommen klar und durchsichtig, und nur wenig gefärbt ist, weil im Gegenfalle so starke Lichtabsorption stattfindet, dass das Einstellen des Apparats auf gleiche Färbung beider Hälften des Gesichtsfeldes sehr erschwert, wenn nicht unmöglich wird. Ist Letzteres der Fall, so wird natürlich diese Methode unbrauchbar. Sind dagegen die nöthigen Voraussetzungen gegeben und keine andere circumpolarisirenden Stoffe vorhanden, so verfährt man wie folgt:

Man stellt den Apparat auf einem passenden Stative auf, bringt dahinter eine Petroleum- oder Gasrundbrennerlampe in eine solche Stellung, dass ihr Licht durch den Apparat gesendet wird, stellt hierauf den Nullpunkt so ein, dass bei demselben beide Gesichtshälften genau die Uebergangsfarbe zeigen, und schaltet nun die 2 Decimeter-Röhre, sorgfältig mit dem Harne gefüllt, so dass keine Luftblasen störend wirken, ein. Man sieht jetzt nach der Flamme und macht durch Drehen des Compensators beide nun ungleich gefärbte Gesichtshälften wieder vollkommen gleichfarbig. Man liest dann an Scala und Nonius die Ablenkung ab. Die Anzahl der Theilstriche durch 2 dividirt giebt den Gehalt des Harns in Grammen für 100 CC. Harn an.

Hat man eine 1 Decimeter-Röhre (100 Millim.) benutzt, so giebt jeder Theilstrich ohne Weiteres den Procentgehalt des Harns an Albumin.

§. 160.

Modificationen, welche die Bestimmung der Normalbestandtheile des Harns durch die Gegenwart des Albumins erleiden.

Die in den §§. 149, 150, 153 und 154 angegebenen Methoden der Bestimmung des **Harnstoffs**, der **Harnsäure**, des **Chlornatriums** und der **Phosphorsäure** machen zu ihrer Ausführung die vorgängige Entfernung des Albumins nöthig. Dieses bewerkstelligt man am besten durch Coagulation desselben, wobei man genau so verfährt, wie es in §. 159 angegeben. Das Coagulum filtrirt man ab, und benutzt dazu die Wasserluftpumpen- oder Zweiflaschenapparate §. 3, Fig. 2. Die Flüssigkeit wird dann von dem Coagulum so vollständig abgesogen, dass man, ohne das Coagulum weiter auszuwaschen, das Filtrat ohne Weiteres zu den erwähnten Bestimmungen benutzen kann, die daran grade so ausgeführt werden, wie in den betreffenden §§. beschrieben ist.

Stehen derartige Apparate nicht zu Gebote, so wird man das Coagulum mit möglichst kleinen Parthien Wasser auswaschen, bis das Volumen des Filtrats dem Volumen des in Arbeit genommenen Harns gleich ist. Hat man also z. B. 100 CC. Harn in Arbeit genommen, so wäscht man das Coagulum so lange nach, bis Filtrat und Waschwasser 100 CC. betragen.

§. 161.

Bestimmung des Traubenzuckers.

a. Durch Gährung.

Die Methode fusst darauf, dass Traubenzucker in wässeriger Lösung durch Hefe bei mittlerer Temperatur, in **Alkohol** und **Kohlensäure** zerlegt wird, nach der Gleichung: $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\ (C_4H_6O_2) + 2\ (C_2O_4)$.

Ausführung.

30 bis 40 Grm. oder ebenso viele CC. Harn wäge oder pipettire man in das Kölbchen *A* des alkalimetrischen Apparats von **Will** und **Fresenius** vergl. §. 64, Fig. 41, dessen Kölbchen *B* zu $^1/_3$ mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, und gebe hierauf zu dem Harne im Kölbchen *A* etwas gut ausgewaschene Bierhefe, füge ein Paar Tröpfchen Weinsäure zu, schliesse den Apparat luftdicht, wäge ihn genau, und überlasse bei einer Temperatur von 15 bis 30° C., am besten in einer Brütmaschine, der Gährung. Ist selbe beendigt, so sauge man bei *d* so lange mittelst einer Pipette, oder einer Kautschukröhre atmosphärische Luft durch den Apparat, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, und wäge wieder. Der Gewichtsverlust, zwischen der ersten und zweiten Wä-

gung, ist gleich dem Gewichte der durch die Gährung gebildeten Kohlensäure. 100 Thle. wasserfreien Zuckers entsprechen 48,89 Thln. Kohlensäure, oder 100 Thle. Kohlensäure 204,54 Thln. Zucker. Diese Methode ist reinlich und gut ausführbar, ihre Genauigkeit wird aber durch verschiedene Fehlerquellen beeinträchtigt.

Beispiel der Berechnung.

Kölbchen A mit Harn wog	58,54 Grm.
Kölbchen	23,32 „
Harn	35,22 „
Der ganze Apparat wog vor der Gährung . .	134,820 „
Nach beendigter Gährung	134,033 „
Differenz	0,787 Grm. Kohlensäure.

48,89 Kohlensäure entsprechen 100 Thln. Zucker, daher

$48,89 : 100 = 0,787 : x = 1,609$ Grm. Zucker in 35,22 Grm. Harn.

In 1000 Thln. Harn daher $\frac{1,609 \,.\, 1000}{35,22} = 45,68$ Zucker.

b. Volumetrisch durch eine alkalische Kupferoxydlösung nach Fehling.

Traubenzucker scheidet aus alkalischen Kupferoxydlösungen beim Erwärmen sämmtliches Kupfer als rothes Kupferoxydul aus, und zwar fällen 180 Thle. (1 Aeq.) Traubenzucker das Kupfer aus 1247,5 Gewthln. (gleich 10 Aeq.) Kupfervitriol. Reducirt man ein bestimmtes Volum einer alkalischen Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit), deren Gehalt an Reagens genau bekannt ist, und welches durch eine leicht zu berechnende Menge von Traubenzucker genau reducirt wird, durch eine Traubenzuckerlösung von unbekanntem Gehalte, so findet man letzteren aus den zur Reduction verbrauchten Cubikcentimeter der Zuckerlösung durch eine einfache Rechnung.

Erfordernisse.

1. Fehling'sche Kupferlösung; eine alkalische Kupfervitriollösung, von welcher 10 CC. genau durch 0,05 Grm. Traubenzucker reducirt werden. Dieselbe ist zum Versuche nur dann geeignet, wenn eine Probe derselben gekocht, und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen gelassen, kein Kupferoxydul abscheidet. Die Lösung ist stets möglichst frisch bereitet vorräthig zu halten. Die Bereitung findet sich im Anhange.

2. Ein Messcylinder, eine 10 CC.-Pipette, und eine Bürette nach Mohr oder Gay-Lussac, vergl. §. 10, Fig. 22 und Fig. 24.

Ausführung.

Ist der Harn, was sich schon aus dem specifischen Gewichte desselben und aus den qualitativen Zuckerproben ersehen lässt, sehr zuckerreich, so muss er vorher auf das 10- oder selbst 20fache verdünnt werden. Man beginnt mit der 10fachen Verdünnung, und erst dann, wenn bei solcher Verdünnung schon sehr wenige Tropfen des Harns die Reduction beendigen, wendet man 20fach verdünnten Harn an. Man verfährt dabei in folgender Weise:

10 CC. Harn lässt man mittelst einer Pipette in einen Messcylinder

fliessen, und verdünnt durch Wasserzusatz zum Gesammtvolumen von 100 CC. (10fache Verdünnung).

10 CC. Harn verdünnt man in einem zweiten Messcylinder zu 200 CC. Gesammtvolumen (20fache Verdünnung).

Man bringt hierauf mittelst einer 10 CC.-Pipette genau 10 CC. der Fehling'schen Flüssigkeit in ein weithalsiges Glaskölbchen, verdünnt mit 30 bis 40 CC. Wasser, erhitzt mittelst einer kleinen Lampe bis zum beginnenden Kochen, und setzt nun von dem in eine Bürette genau bis zum Nullpunkt aufgefüllten, 10fach verdünnten Harne vorsichtig, zuletzt tropfenweise zu, bis die über dem ausgeschiedenen rothen Kupferoxydul stehende Lösung, gegen das Licht gehalten, nicht den geringsten blauen Schimmer mehr zeigt. Zu diesem Zeitpunkte ist die Reduction beendigt. Zur Controle filtrirt man nun, noch kochend heiss, zwei kleine Proben der Lösung durch kleine Filterchen in Proberöhren, und prüft die eine mit Schwefelwasserstoff, die andere mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Geben beide Reagentien noch Kupferreaction, so muss noch mehr Harn zugesetzt werden.

Davon, ob man zu viel Harn zugesetzt hat, in welchem Falle die Flüssigkeit gelb gefärbt ist, überzeugt man sich, indem man eine abfiltrirte Probe mit Kupferlösung kocht. Zeigt sich ein röthlicher Schimmer, so ist zu viel Zucker zugesetzt, und der Versuch mit den nöthigen, nun von selbst gegebenen Cautelen zu wiederholen.

Haben schon die ersten Tropfen des 10fach verdünnten Harns, die Reduction beendigt oder überschritten, so stellt man den Versuch von Neuem mit dem 20fach verdünnten Harne an.

Bei sehr geringem Zuckergehalte des Harns kann es aber nothwendig werden, völlig unverdünnten Harn anzuwenden.

Beispiel der Berechnung.

Zur vollständigen Reduction von 10 CC. Fehling'scher Flüssigkeit wurden von dem 10fach verdünnten Harne gebraucht:

11,5 CC.

11,5 CC. des 10fach verdünnten Harns enthalten demnach 0,05 Grm. Traubenzucker, demnach werden 100 CC. desselben (= 10 CC. Harn) enthalten:

$$\frac{0{,}05 \times 100}{11{,}5} = 0{,}434 \text{ Grm. Zucker in 10 CC. Harn,}$$

mithin in 1000 CC. Harn 43,4 Grm. Zucker.

Man hat sohin, um den Gehalt des Harns pro mille zu finden, 100×5 zu dividiren durch die verbrauchten Cubikcentimeter, wenn der Harn um das 10fache verdünnt war; war er um das 20fache verdünnt, so dividirt man 200×5 durch die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter.

c. *Durch Circumpolarisation.*

Soll der Traubenzucker durch Circumpolarisation bestimmt werden, so setzt dies voraus, dass andere circumpolarisirende Stoffe nicht zugegen sind, oder vorher entfernt wurden, sowie Klarheit und nicht zu dunkle Färbung des Harns. Letztere ist übrigens bei diabetischem Harn ohnedies selten.

Geschieht die Bestimmung mittelst des Ventzke-Soleil'schen Saccharimeters, so verfährt man genau so wie bei der Bestimmung des Albumins. Man füllt zuerst die 2 Decim. lange Beobachtungsröhre mit dem klar filtrirten Harne, und liest nach der Herstellung der gleichen Uebergangsfarbe beider Hälften der Doppelplatte, an Scala und Nonius die Ablenkung in Graden ab. Bei Anwendung der 2 Decimeterröhre erhält man den Zuckergehalt des Harns in Procenten, wenn man die Anzahl der Grade durch 2 dividirt; bei Anwendung einer 1 Decimeterröhre geben Scala und Nonius ohne Weiteres den Gehalt des Harns an Zucker in Grm. für 100 CC. Harn an.

Mittelst des einfacheren und billigeren Mitscherlich'schen Polarisationsinstruments (Fig. 32), ermittelt man, wenn er mit einer double plaque versehen ist, den Zuckergehalt des Harns, unter den oben gegebenen Voraussetzungen ebenfalls genau.

Man stellt den Apparat auf einem passenden Stative so auf, dass das Licht einer unmittelbar hinter demselben aufgestellten Petroleumlampe oder Rundbrennergaslampe durch den seitlichen Ausschnitt des Eisenblechcylinders, genau in die Achse des Apparats gesendet wird, stellt den Zeiger genau auf dem Nullpunkte der Kreistheilung ein und beobachtet, ob beide Gesichtshälften der Doppelplatte die gleiche Uebergangsfarbe zeigen. Ist dies der Fall, so ist der Apparat gut eingestellt; verhält es sich aber nicht so, so dreht man mittelst des Schräubchens bei *f* den Nicol bei *b* so lange hin und her, bis vollkommene Gleichfarbigkeit beider Hälften hergestellt ist. Nun bringt man den vorher filtrirten Harn in die Beobachtungsröhre mit dem Eingusse Fig. 33 so, dass keine Luftblase mehr sichtbar wird, wenn man durch die Röhre hindurchsieht, legt die Röhre ein, und sieht nach der Flamme. Ist Zucker vorhanden, so erscheinen nun die beiden Gesichtshälften ungleich gefärbt, und man muss, um gleiche Färbung beider Gesichtshälften wieder herzustellen, den Zeiger mittelst der Handhabe *d* Fig. 32 nach rechts drehen. Es ist gut, wenn man Gleichfärbung erreicht zu haben glaubt, noch etwas weiter zu drehen und dann wieder zurück einzustellen. Bei einiger Uebung und wenn feiner Farbensinn nicht mangelt, erreicht man bald die nöthige Sicherheit und erhält so nahezu ebenso genaue Resultate, wie mit dem Saccharimeter. Auch ist es gut, die Beobachtung möglichst rasch auszuführen, da für feinere Farbenüancen das Auge sich bald abstumpft. Man liest schliesslich die Anzahl der Ablenkungsgrade an der Kreistheilung ab. Sie geben, bei Anwendung einer 1 Decimeter-Beobachtungsröhre den Zuckergehalt in Grammen für 100 CC. Harn annähernd an. Ist die 2 Decimeter-Röhre zur Anwendung gekommen, so ist die Anzahl der Grade, um dasselbe Resultat zu erhalten, durch 2 zu dividiren. Genau findet man den Zuckergehalt nach der Formel $x = \frac{100.a}{54}$, worin x den gesuchten Zuckergehalt des Harns, a die Drehung bei 1 Decimeter Länge der Beobachtungsröhre, und 54 die specifische Drehung des Traubenzuckers bedeutet.

Die Mitcherlisch'schen Apparate ohne Doppelplatte, und nament-

lich jene auf rothes Licht gestellten, sind zu derartigen Bestimmungen wenig geeignet, und verursachen leicht sehr beträchtliche Beobachtungsfehler.

Sollte der zu untersuchende Harn zu dunkel gefärbt sein, so kann man ihn durch Thierkohle entfärben. Dass er stets frisch auf Zucker geprüft werden muss, ist selbstverständlich.

Modificationen der Bestimmung des Zuckers bei Albumingehalt des Harns.

Wenn der Harn neben Zucker auch Albumin enthält, so muss dieses letztere vorher entfernt werden, gleichgültig, für welche der drei angeführten Methoden man sich entschliesst. Die Entfernung des Albumins geschieht am besten durch Coagulation, wobei man genau so verfährt, wie in §. 159 angegeben.

§. 162.

Modificationen, welche die Bestimmung der Normalbestandtheile des Harns durch die Gegenwart des Zuckers erleiden.

Durch einen Zuckergehalt des Harns wird nur die Bestimmung des Harnstoffs nach Bunsen §. 149, 2, sowie jene des Kreatinins §. 151 alterirt. Man vermeidet daher bei der Bestimmung des Harnstoffs die Bunsen'sche Methode und verfährt, was die Bestimmung des Kreatinins anbelangt, wie folgt:

500 CC. des Harns werden mit frischer, reiner Hefe versetzt, und zur Gährung an einen mässig warmen Ort gestellt. Nach vollendeter Gährung setzt man eine Mischung von Kalkmilch und Chlorcalcium zu, und filtrirt nach 2stündigem Stehen ab. Man verdunstet hierauf das Filtrat im Wasserbade bis zum stärksten Syrup und verfährt im Uebrigen nach §. 151.

§. 163.

Bestimmung des Ammoniaks.

a. Mittelst Platinchlorid.

Man versetzt 20 bis 30 Grm. Harn, welche man in einem tarirten, hohen Cylinderglase abgewogen hat, mit Platinchlorid und dem dreifachen Volumen einer Mischung von Alkohol und Aether. Allmählich bildet sich ein Niederschlag, der durch 24 bis 36 Stunden an Menge zunimmt. Wird keine weitere Vermehrung desselben beobachtet, so filtrirt man ihn ab, wäscht ihn mit alkoholhaltigem Aether vollständig aus, trocknet, glüht ihn im (anfänglich bedeckten) Platintiegel, und zieht die rückständige Masse vollkommen mit verdünnter Salzsäure aus. Was ungelöst bleibt, ist Platin, welches dem Gehalte des Harns an Kali und Ammoniak entspricht. Es wird auf einem Filter gesammelt, dessen Aschengehalt man kennt, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

Der salzsaure Auszug sammt dem Waschwasser enthält schwefelsaure

und phosphorsaure Salze, wenn solche zugegen waren, und Chlorkalium. Man verdunstet ihn im Wasserbade, fällt mit Platinchlorid, setzt eine Mischung von Alkohol und Aether zu, bringt den gebildeten Niederschlag, welcher alles Kali als Kaliumplatinchlorid enthält, auf ein Filter, wäscht mit der Mischung von Alkohol und Aether aus, trocknet, glüht wie oben, zieht mit Salzsäure aus, sammelt das rückständige Platin auf einem Filter, dessen Aschenmenge bekannt ist, trocknet, glüht und wägt. Das erhaltene Platin entspricht dem Kali des Harns; wird es vom obigen Gewichte des Platins für Kali und Ammoniak abgezogen, so erhält man das Gewicht des Platins, welches dem Ammoniak des Harns entspricht.

100 Theile Platin entsprechen 17,24 Theilen Ammoniak.

Beispiel der Berechnung.

Glas mit Harn . .	98,21 Grm.
Glas	68,01 „
	30,20 Harn.

Filterasche 0,0018 Grm.
Platintiegel 18,356 „

Platintiegel mit Platin und Filterasche:	18,5558 Grm.
Filterasche und Tiegel:	18,3578 „
	0,1980 Platin entsprechend Kali und Ammoniak.

Der salzsaure Auszug mit Platinchlorid gefällt etc. gab folgende Zahlen:

Filterasche	0,0018
Platintiegel	18,3560
zusammen	18,3578

Platintiegel mit Asche und Platin:	18,4908 Grm.
Tiegel mit Asche	18,3578 „
	0,1330 Platin entsprechend dem Kali.

Platin, Kali **und** Ammoniak entspr.	0,198
Platin, Kali **allein** entsprechend	0,133
	bleibt 0,065 Platin dem Ammoniak entspr.

100 Theile Platin entsprechen 17,24 Theilen Ammoniak, daher:

$$100 : 17,24 = 0,065 : x = 0,0112 \text{ Ammoniak.}$$

Ferner:

$$30,20 \text{ (Harn)} : 0,0112 = 100 : x = 0,371.$$

In 1000 Grm. Harn sind sonach 0,371 Grm. Ammoniak.

b. Nach Schlösing und Neubauer:

Das Princip dieser Methode ist sehr einfach. Sie beruht darauf, dass freies Ammoniak von Schwefelsäure in einem abgeschlossenen Raume vollständig absorbirt wird. Bringt man daher in einen solchen Raum Schwefelsäure, deren Titer (d. h. deren Gehalt in einem bestimmten Volum) genau bestimmt ist, und eine gewogene, oder gemessene Menge mit Kalkmilch versetzten Harns, so verdunstet daraus das Ammoniak ziemlich rasch und vollständig, und wird von der Schwefelsäure absorbirt. Titrirt man dann die Schwefelsäure mit darauf gestellter Natronlauge, so wird man von letzterer zur Sättigung so viel Cubikcentimeter weniger brau-

chen, als durch das Ammoniak bereits gesättigt sind. Die Differenz in der Anzahl der zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter giebt den Gehalt an Ammoniak, durch Substituirung des Natronwerthes durch den Ammoniakwerth.

Die Methode ist bequem in der Ausführung, aber mit einer Fehlerquelle behaftet, welche daraus entspringt, dass nach Brücke's Untersuchungen auch aus reinen Harnstofflösungen, Kalkmilch in Folge der Zersetzung des Harnstoffs etwas Ammoniak entwickelt.

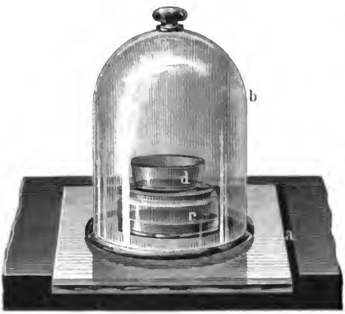
Erfordernisse.

1. Normalschwefelsäure 1 CC. = 0,049 Grm. Schwefelsäurehydrat.
2. Normalnatronlauge 1 CC. = 0,031 Grm. Natron.
   1 CC. der ersteren wird durch 1 CC. der letzteren genau gesättigt.
3. Lackmustinctur.
4. Ein Titrirapparat, bestehend aus Bürette und den nöthigen Pipetten.

Ausführung.

Es dient zunächst dazu der in Fig. 48 versinnlichte sehr einfache Apparat.

Fig. 48.



a ist eine am besten mattgeschliffene Glasplatte, *b* eine am Rande ebenfalls mattgeschliffene Glasglocke, die mit Talg bestrichen, auf die Glasplatte luftdicht aufgerieben werden kann. Die untere Glasdose *c* enthält, mit der Pipette genau abgemessen, 10 CC. Normalschwefelsäure, die obere *d* auf einem aus einem Glasstabe gebogenen Dreieck stehend, 20 CC. mit etwa 10 CC. Kalkmilch versetzten Harns. Die Kalkmilch darf erst unmittelbar vor der Zusammenstellung des Apparates zugefügt werden.

Man lässt 48 Stunden lang stehen, und titrirt dann die Schwefelsäure mit der Normalnatronlauge zurück, wobei man genau so verfährt, wie unter §. 158, a. S. 298 angegeben.

Jedes nun weniger gebrauchte CC. der Natronlauge entspricht 0,017 Grm. Ammoniak, für die zum Versuche benutzte Harnmenge.

Würde die Differenz 3 CC. betragen haben, so wäre dies $3 \times 0{,}017 = 0{,}051$ Grm. Ammoniak für 20 CC. Harn, demnach für 1000 CC. Harn.

$$\frac{0{,}051 \,.\, 1000}{20} = 2{,}55 \text{ Grm. Ammoniak.}$$

§. 164.

Bestimmung des Chinins im Harne nach ärztlichem Gebrauche desselben.

Unter Umständen kann es für den Arzt von Interesse sein, die Ausscheidung des Chinins bei Chininkuren genau zu verfolgen, und namentlich die Zu- oder Abnahme der Ausscheidung zu constatiren. Für derartige praktische Zwecke ist nachstehende Methode der quantitativen Bestimmung des Chinins im Harne vorgeschlagen.

Dieselbe fusst einmal darauf, dass Alkaloide überhaupt, und namentlich auch Chinin, aus ihren wenn auch verdünnten Lösungen durch Phosphormolybdänsäure (ebenso durch Phosphorwolframsäure) vollständig ausgefällt werden, und zwar in Gestalt von Niederschlägen, die in Wasser, ebenso aber in verdünnter Salpetersäure, ausserordentlich wenig löslich sind; sowie ferner darauf, dass diese Niederschläge durch verdünnte Natronlauge unter Abscheidung des Alkaloids zersetzt werden.

Ausführung.

Man versetzt 50 bis 100 CC. des chininhaltigen Harns mit etwas Salpetersäure, und fügt dann so lange eine Auflösung von Phosphormolybdänsäure*) hinzu, wie noch ein Niederschlag entsteht. Man lässt einige Stunden stehen (bis sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat), decantirt die über dem Niederschlage stehende, vollkommen klare Flüssigkeit, bringt den Niederschlag auf ein glattes, möglichst kleines Filter, wäscht mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Phosphormolybdänsäure zugesetzt hat, durchstösst dann das Filter, und spült den Niederschlag mittelst einer Kautschukpipette, mit möglichst wenig Wasser vollständig in ein kleines Becherglas. Man fügt hierauf etwas concentrirte Natronlauge hinzu und erwärmt so lange gelinde, bis die anfänglich blauschwarze Farbe in ein bräunliches Gelb übergegangen ist, und der Niederschlag von Chininhydrat rein weiss erscheint. Ammoniak, Kreatin

---

*) Die zur Fällung geeignete Phosphormolybdänsäure stellt man sich wie folgt dar: Man fällt eine Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak durch phosphorsaures Natron, suspendirt den wohl ausgewaschenen Niederschlag in Wasser, und erwärmt ihn bis zur vollständigen Auflösung mit kohlensaurem Natron. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand zur völligen Verjagung des Ammoniaks geglüht. Sollte dabei die Molybdänsäure theilweise reducirt werden, so befeuchtet man den Glührückstand mit Salpetersäure, und glüht abermals schwach. Dann erwärmt man mit Wasser, fügt Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, und vermischt dann mit so viel Wasser, dass aus 1 Gewthl. des trockenen Glührückstandes 10 Gewthle. Lösung entstehen. Man filtrirt, und bewahrt das goldgelbe, völlig klare Filtrat in gut verschliessbaren Gefässen, vor der Einwirkung ammoniakalischer Dämpfe möglichst geschützt, auf.

und Phosphormolybdänsäure gehen dabei in Lösung, während das Chinin als Chininhydrat: $C_{40} H_{24} N_2 O_4 + 6$ aq., ausgeschieden bleibt.

Sollte dasselbe noch etwas unzersetzten Niederschlag enthalten, so fügt man noch etwas Natronlauge hinzu, vermeidet aber möglichst jeden erheblichen Ueberschuss. Man bringt dann das Chininhydrat auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes, glattes Filter, wäscht mit thunlichst kleinen Mengen Wassers, aber vollständig aus (wobei die Wasserluftpumpe oder der Zweiflaschenapparat Fig. 2 erspriessliche Dienste thun, da ihre Anwendung die zum völligen Auswaschen nöthige Wassermenge sehr verringert), trocknet bei 100° und wägt. Da jedoch das Chininhydrat in stark alkalischem Wasser keineswegs unlöslich ist, so bringt man für je 10 CC. Filtrat und Waschwasser, eine Correctur von 0,0036 Grm. in Rechnung.

Diese Methode ist meinen Erfahrungen zufolge wenig genau, aber für praktische Zwecke, wo es sich nur um Constatirung vermehrter oder verminderter Ausscheidung handelt, vielleicht ausreichend.

Bessere Resultate sollen bei der Anwendung der Phosphorwolframsäure oder der Phosphorvanadinsäure erhalten werden.

§. 165.

B. Harn von Thieren.

Wir beschränken uns darauf, das Wesentlichere über den Harn derjenigen Thiere folgen zu lassen, die zu physiologischen Untersuchungen über Stoffwechsel etc. vorzugsweise benutzt werden.

a. Harn der Herbivoren.

Der Harn der Herbivoren, namentlich des Rindes, Pferdes, der Kaninchen ist meist trübe, von bräunlicher oder lehmgelber Farbe, von unangenehmem Geruche und deutlich alkalischer Reaction. Doch hat man bei gewissen Futterarten auch schon eine länger andauernde, saure Reaction des Kuhharns beobachtet. Von dem Harne der übrigen Herbivoren macht der Ziegenharn insofern eine bemerkenswerthe Ausnahme, als er bei Grünfutter stets völlig klar erscheint.

Die im Harn der Herbivoren nachgewiesenen chemischen Bestandtheile sind:

Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure (letztere auch im Ziegen-, Kaninchen- und Rinderharn, sowie im Pferdeharn neben Hippursäure, meist jedoch in geringer Menge), oxalsaurer Kalk, Kreatin und Kreatinin, flüchtige Fettsäuren, sodann von anorganischen Salzen: Chlornatrium, doppelt-kohlensaure Alkalien und alkalische Erden, aber keine oder nur spurenweise phosphorsaure Salze. Ausserdem enthält er geringe Mengen von freiem Ammoniak.

Die Präexistenz der aus dem Kuhharn durch Destillation gewonnenen

Damol-, Damalur- und Taurylsäure im frischen Harn ist zweifelhaft. Vergl. §. 92. Der Pferdeharn enthält zuweilen, unter nicht näher präcisirten Bedingungen, statt der Hippursäure eine stickstoffhaltige, harzige, penetrant riechende Substanz.

Gefaulter Harn von Pferden und Kühen enthält bedeutende Mengen von Benzoësäure und kohlensaurem Ammoniak.

Beim Stehen trübt sich der Harn der Herbivoren meist noch stärker und setzt Sedimente von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde ab, die dem Umstande ihre Entstehung verdanken, dass die kohlensauren Erden im Harne der Herbivoren nur durch freie Kohlensäure gelöst sind, letztere aber beim Stehen des Harns an der Luft allmählich entweicht.

Vermöge seines Gehaltes an kohlensauren Salzen, braust auch der frische Harn der Herbivoren, mit stärkeren Säuren versetzt.

Concentrirter Pferdeharn setzt ferner nicht selten Sedimente von hippursaurem Kalk ab. Mit Salzsäure versetzt, erstarrt er zu einem Krystallbrei von Hippursäure.

Der Harn der Kälber stimmt, wenn sie nicht mehr gesäugt werden, in seiner chemischen Beschaffenheit mit jenem des Rindes überein. Der Harn gesäugter, d. h. von thierischer Nahrung lebender Kälber aber zeigt saure Reaction, ist klar, von lichtgelber Farbe und enthält Harnstoff, Harnsäure und Allantoin, Kreatinin, aber keine Hippursäure; dagegen viel phosphorsaure Bittererde und phosphorsaure Alkalien.

b. Harn der Omnivoren.

Der Harn der Omnivoren steht in seiner Zusammensetzung dem menschlichen Harn näher, als jenem der Herbivoren. Er ist meist klar und von wechselnder Reaction. Der Harn der Schweine enthält neben den Bestandtheilen des menschlichen Harns, phosphorsauren Harnstoff und viel Indican, auch enthält er häufig kohlensaure Alkalien, reagirt dann alkalisch, und trübt sich beim Kochen unter Ausscheidung einfach-kohlensaurer Erden.

Der Harn der Hunde enthält Harnstoff, Harnsäure (G. Meissner), Allantoin, Kynurensäure (nicht contant nach G. Meissner), Hippursäure, Kreatin und Kreatinin, Bernsteinsäure, Indican, häufig Cystin, Gallenpigment, auch wohl Spuren von Gallensäuren, endlich neben den gewöhnlichen anorganischen Salzen, die Salze einer schwefelhaltigen Säure, die von den Einen (Schmiedeberg, Meissner) für unterschweflige Säure angesprochen wird, während Andere (Sertoli) ihre Natur noch nicht für genügend ermittelt halten.

Mit starker Salzsäure versetzt und erwärmt, trübt sich der Hundeharn unter Abscheidung von Schwefel; mit Zink und Salzsäure erwärmt, entwickelt er Schwefelwasserstoff.

Der Harn der Katzen enthält denselben schwefelhaltigen Körper, wie es scheint, noch constanter als der Hundeharn, bei Fleischnahrung ferner

constant Harnsäure und Allantoin neben den gewöhnlichen Harnbestandtheilen der Omnivoren.

Auf welche Weise alle diese Bestandtheile qualitativ nachgewiesen werden, ist bereits im I. Theile bei den betreffenden Paragraphen ausführlich erörtert.

Bezüglich der Krystallformen der aus dem Harne der Herbivoren sich ausscheidenden Sedimente von kohlensauren Erden und von hippursaurem Kalk vergl. Robin und Verdeil, Atl., Pl. III, Fig. 2; Pl. XXI, Fig. 2; Pl. XXII, Fig. 1; Pl. XXIV, Fig. 1.

§. 166.

Quantitative Bestimmungen.

a. Bestimmung des Harnstoffs.

Wenn der Harnstoff im Harne von Herbivoren bestimmt werden soll, so ist wegen des Gehaltes solchen Harns an Carbonaten und freier Kohlensäure die Bunsen'sche Methode (§. 149, S. 279) unbrauchbar. Es muss daher der Harnstoff nach Heintz-Ragsky (§. 149, a.), oder volumetrisch nach Liebig bestimmt werden. Wenn es sich um Reihen von täglichen Bestimmungen bei Thierernährungsversuchen handelt, so ist leztere Methode die einzig mögliche. Sie bedarf aber einiger Modificationen, namentlich muss vorher die Hippursäure entfernt werden. Dies geschieht durch Ausfällen mit salpetersaurem Eisenoxyd.

Modificirte Liebig'sche Methode von Henneberg, Stohmann und Rautenberg.

Dieselbe ist zunächst für Rinderharn ersonnen.

200 CC. Rinderharn werden in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt, hierauf bis zur schwach sauren Reaction mit kleinen Antheilen Salpetersäure versetzt, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, ein etwaiger Ueberschuss von Salpetersäure durch gebrannte Magnesia neutralisirt und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Sodann wird dieselbe in einen trockenen Kolben von 220 CC. Inhalt übergegossen und mit etwas Wasser nachgespült, bis die Flüssigkeit an der Marke steht. Nun giesst man die Flüssigkeit wieder in den ersten Kolben zurück, wobei man sie so vollständig wie möglich abtropfen lässt, und setzt nun eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd und Wasser, unter Umschütteln in dem Verhältnisse zu, dass Eisenlösung und Wasser zusammen 30 CC. betragen. Die über dem gefällten hippursauren Eisenoxyde stehende Flüssigkeit darf nur einen sehr unbedeutenden Ueberschuss von Eisensalz enthalten (erkennbar durch die Reaction auf Blutlaugensalzpapier). Man filtrirt nun 150 CC. der Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter in einen etwa 250 CC. fassenden, mit Glasstöpsel versehenen Messcylinder, fügt etwas gebrannte Magnesia hinzu, und füllt mit Aetzbarytlösung bis

zum 200 CC.-Theilstrich (je nach der Concentration des Harns auch wohl zu einem niedrigeren oder höheren) auf. Man schüttelt tüchtig um, entfernt den das genaue Einstellen der Flüssigkeit störenden Schaum durch Zusatz einiger Tropfen Aether, filtrirt abermals und benutzt 15 CC. des Filtrats zur Harnstoffbestimmung. Sie entsprechen, falls die Flüssigkeit im Messcylinder bis auf 200 CC. aufgefüllt wurde, 9 CC. Harn.

Die weitere Ausführung geschieht so, wie in §. 153 b. genau angegeben.

Die zur Ausfällung der Hippursäure dienende Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd stellt man sich dar, indem man Eisen in Salpetersäure löst, die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung basischer Salze kocht, mit Wasser verdünnt und filtrirt.

Für Ziegenharn hat sich die Liebig'sche Methode der Harnstoffbestimmung unausführbar, für Hundeharn wenig genau erwiesen; in letzterem namentlich wegen des Kreatinin- und Kynurensäuregehaltes, und der Gegenwart des für unterschweflige Säure gehaltenen schwefelhaltigen Körpers.

b. Bestimmung des Chlornatriums.

Die Bestimmung des Chlornatriums kann im Rinderharne volumetrisch nach Mohr nach §. 135 c., oder aber volumetrisch nach Liebig mit einer von Rautenberg §. 153 b. angegebenen Modification ausgeführt werden.

Man benutzt nämlich zur Chlornatriumbestimmung dieselbe Quecksilberlösung wie zur Harnstoffbestimmung (cf. S. 281) und verwendet für die Bestimmung des Kochsalzes und des Harnstoffs je 15 CC. der auf vorbeschriebene Weise gewonnenen Barytharnmischung.

1 CC. dieser Quecksilberlösung sind = 33,3 Milligrm. Kochsalz.

Man setzt daher zu 15 CC. der mit Salpetersäure angesäuerten Barytharnmischung Quecksilberlösung bis zur bleibenden Trübung, und liest die dazu verbrauchten CC. der Lösung ab. Mit 33,3 multiplicirt geben sie den Gehalt an Kochsalz für 9 CC. Harn (= 15 CC. der Mischung) in Milligrm. Sie geben zugleich die Kochsalzcorrection für die nachfolgende Harnstoffbestimmung.

In weiteren 15 CC. der erwähnten Barytharnmischung bestimmt man den Harnstoff, indem man, ohne vorher anzusäuern, die Quecksilberlösung zufliessen lässt, wobei man, durch successiven Zusatz kleiner Mengen von reinem, präcipitirtem kohlensaurem Kalk die Flüssigkeit stets neutral erhält. Zur Herbeiführung der Endreaction benutzt man, wie §. 153 b. angegeben, doppelt-kohlensaures Natron.

Beispiel der Berechnung nach der Rautenberg'schen Methode.

200 CC. Rinderharn auf angegebene Weise mit Salpetersäure behandelt, Hippursäure ausgefällt, letztes Filtrat auf 200 CC. aufgefüllt, daher 15 CC. desselben = 9 CC. Harn.

Quecksilberlösung bis zur bleibenden Trübung verbraucht	2,35 CC.	
Quecksilberlösung bis zur Ausfällung des Harnstoffs, also im Ganzen		9,40 CC.
Correction für Verdünnung	0,81 „	3,16 CC.
	Bleibt für Harnstoff	6,24 CC.

1 CC. Quecksilberlösung war = 10,14 Milligr. Harnstoff.

Daher 6,24 × 10,14 = 63,27 Milligrm. in 9 CC. Harn.

$$\text{Daher in 1000 CC. Harn } \frac{63{,}27.\ 1000}{9} = 7{,}03 \text{ Grm. Harnstoff.}$$

Die Correction für die Verdünnung ist abgeleitet aus Controleversuchen.

Für je 1 CC. Quecksilberlösung, welches weniger als 30 CC. (genauer 29,6 CC.) bis zum Eintreten der Endreaction erforderlich, sind von der Gesammtmenge der verbrauchten CC. abzuziehen:

0,08 bei einem Minderverbrauch unter 10 CC.
0,06 „ „ „ von 10 bis 15 CC.
0,04 „ „ „ „ 15 bis 20 CC.

Bis zur bleibenden Trübung wurden verbraucht 2,35 CC.

1 CC. Quecksilberlösung = 33,3 Milligrm. Chlornatrium.

Daher 2,35 × 33,3 = 78,25 Milligrm. Chlornatrium in 9 CC. Harn.

$$\text{Und in 1000 CC. Harn } \frac{78{,}25 \,.\, 1000}{9} = 8{,}694 \text{ Grm. Chlornatrium.}$$

c. Bestimmung der Hippursäure.

Im Rinderharne bestimmt man die Hippursäure noch am besten in nachstehender Weise (Henneberg, Stohmann, Rautenberg).

200 CC. Harn werden im Wasserbade bis auf 50 Grm. Rückstand eingedampft, mit 20 CC. Salzsäure versetzt, längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, und hierauf die abgeschiedene Hippursäure auf einem, bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Das Filtrat sammelt man in einem graduirten Cylinder, wäscht mit kleinen Parthien kalten Wassers aus, bis dasselbe farblos abläuft, presst Filter sammt Niederschlag gelinde aus, und trocknet bei 100° C. bis zum constanten Gewicht. Nach Abzug des Gewichts des Filters erhält man jenes der Hippursäure. Wegen der Löslichkeit der Hippursäure in kaltem Wasser ($^1/_{600}$) bringt man zu der gefundenen Menge eine Correction an, indem für 6 CC. abfiltrirter Flüssigkeit (incl. des Waschwassers) der gefundenen Menge Hippursäure 10 Milligramm hinzuaddirt werden.

Ein von G. Kühn empfohlener Zusatz von Thierkohle zum Harne, vor dem Abdampfen und Fällen, macht das Verfahren vielleicht etwas genauer, aber viel umständlicher.

d. Bestimmung der Kynurensäure im Hundeharn.

Nach Voit und Riederer.

100 CC. Harn werden mit 4 CC. concentrirter Salzsäure versetzt, 48 Stunden stehen gelassen, und die gefällte Kynurensäure auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Man wäscht mit kaltem Wasser aus, und trocknet und wägt Filter sammt Niederschlag bei 100° C.

Auf Genauigkeit kann diese Methode insofern keine Ansprüche machen, als nach G. Meissner der Hundeharn stets auch Harnsäure enthält; ausserdem aber aus dem für unterschweflige Säure gehaltenen, im Hundeharne häufig vorkommenden schwefelhaltigen Körper durch Salzsäure auch Schwefel gefällt wird. Letzterer kann übrigens aus dem Niederschlage durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden.

II.

Analyse der Milch.

§. 167.

Unter normalen Verhältnissen wird die Milch nur zur Zeit der Geburt abgesondert, und erst am vierten bis fünften Tage nach der Geburt fängt die Secretion vollkommen ausgebildeter Milch an. Vor der Geburt wird eine Flüssigkeit abgesondert, die sich von der Milch in mehreren Punkten unterscheidet. — Sowie die Zusammensetzung des Harns durch mannigfache physiologische und pathologische Verhältnisse modificirt wird, ist auch die Beschaffenheit der Milch von den verschiedensten äusseren Umständen abhängig. Vor Allem hat die Nahrung einen bestimmenden Einfluss.

Sowie das Blut, ist auch die Milch eine emulsive Flüssigkeit, in welcher einige Bestandtheile im gelösten Zustande vorhanden sind, während die sogenannten Milch- oder Butterkügelchen, darin suspendirt, der Milch die ihr eigenthümliche Färbung und Undurchsichtigkeit verleihen.

Die Bestandtheile der Milch, sowie ihre physikalischen Charaktere sind bei allen Säugethieren im Wesentlichen dieselben; die Unterschiede zwischen den einzelnen Milchsorten sind theils quantitative, theils mehr unwesentliche, auf Geschmack, Geruch und Farbennüancen bezügliche.

§. 168.

Physikalische Charaktere der Milch.

Die Farbe der Milch ist in der Regel bläulich weiss, rein weiss, gelblich weiss, ihr Geschmack mehr oder minder angenehm süsslich, ihr

Geruch eigenthümlich, aber gewöhnlich nicht unangenehm. Die Milch ist vollkommen undurchsichtig, welche Eigenschaft von den in ihr suspendirten Butterkügelchen abhängt, von mehr oder weniger dicklicher Consistenz und einem specifischen Gewichte, welches zwischen 1,018 bis 1,045 schwanken kann. Ueberlässt man frische Milch sich selbst, so bildet sich nach einigem Stehen an ihrer Oberfläche eine mehr oder minder mächtige gelbe Schicht: der sogenannte Rahm, welcher aus den Butterkügelchen besteht, die wegen ihres geringen specifischen Gewichts an die Oberfläche steigen, und sich hier ansammeln. Die unter dem Rahm befindliche Flüssigkeit besitzt eine mehr wässerige Consistenz und eine bläuliche Farbe. Dieselbe Sonderung findet schon beim Stagniren in der Drüse statt, und daher sind die beim Melken der Kühe und Ziegen gewonnenen letzten Parthien der Milch stets die butterreichsten.

Die mikroskopische Untersuchung weist an Formelementen nach:

a. Die Milchkügelchen. Stark lichtbrechende, mehr oder weniger sphärische, mikroskopische Gebilde von einem mittleren Durchmesser von 0,0028 bis 0,009 Millim. Sie bestehen aus dem Butterfett, wahrscheinlich umgeben von einer Albuminatmembran.

b. Die Colostrumkörperchen. Kuglige Gebilde von 0,0151 bis 0,0564 Millim. Durchmesser, welche aus Conglomeraten von Fettkügelchen bestehen. Sie finden sich besonders reichlich im Colostrum: der ersten Brustdrüsensecretion bis zum dritten, oder vierten Tage der Entbindung; sie finden sich aber auch noch in der später secernirten wirklichen Milch.

Mikroskopische Abbildungen der Milch- und Colostrumkörperchen siehe bei Funke, Atl., 2. Aufl. Taf. XV, Fig. 1 und 2.

§. 169.

Normale Bestandtheile der Milch.

Als solche sind zu bezeichnen:

Wasser, Caseïn, Albumin, Milchzucker, Fett (Butter) und nach neueren Untersuchungen wenigstens für Frauen- und Kuhmilch Harnstoff. Von anorganischen Salzen: Chlornatrium, Chlorkalium, phosphorsaure Alkalien, phosphorsaure Kalk- und Bittererde, kohlensaure Alkalien (in der Asche), Spuren von Eisen, Fluormetallen und Kieselerde. Ausserdem an Gasen: Kohlensäure und Stickstoff.

Ob Milchsäure, ein constanter Bestandtheil nichtfrischer Milch, auch in ganz frischer Milch constant vorkommt, ist zweifelhaft.

Von den Milchfetten sind nur jene der Kuhmilch genau untersucht. Diese bestehen hauptsächlich aus den Glyceriden der Oel-, Palmitin- und Stearinsäure, enthalten aber auch (in wohl nicht ganz frischer Butter) die Glyceride flüchtiger Fettsäuren: der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure.

§. 170.

Allgemeines chemisches Verhalten der normalen Milch.

Die Reaction der Frauenmilch ist meist alkalisch, selten neutral; die Milch der Kühe häufig sauer; die Milch der Omnivoren bald sauer, bald alkalisch, bald neutral; die Milch der Fleischfresser, wie es scheint, immer sauer. Durch Kochen wird die Milch, mit Ausnahme der (sauren) Hundemilch, nicht coagulirt, überzieht sich aber während des Kochens mit einer weissen Haut (Milchhaut), die weggenommen sich beständig wieder erneuert. Ihre Bildung ist ganz unabhängig vom Zutritte der atmosphärischen Luft.

Die Milch wird durch alle Säuren coagulirt, mehrere derselben, insbesondere Essigsäure und Weinsäure, lösen aber, im Ueberschusse zugesetzt, den entstandenen Niederschlag (Caseïn) wieder auf. Alle diese Niederschläge durch Säuren entstehen aber in der Milch nur, wenn die Säure in einem grösseren Verhältnisse hinzukommt, als der Menge des vorhandenen, mit dem Caseïn verbundenen Alkali entspricht (§. 47). Wird die Säure vorsichtig, d. h. nur bis zur Neutralisation zugesetzt, so bleibt das von seinem Alkali getrennte Caseïn in Lösung, wahrscheinlich mittelst der Salze der Milch. Wird frische Milch mit einem Ueberschusse von Chlornatrium oder Salpeterlösung versetzt, und einige Zeit stehen gelassen, so tritt die Milchsäurebildung wohl ein, aber es bildet sich kein Caseïncoagulum; kocht man aber die auf diese Weise flüssig erhaltene Milch, so gerinnt sie grobflockig, wie eine concentrirte, neutrale Albuminlösung.

Filtrirt man Milch mittelst des auf Seite 13 u. 14 beschriebenen, und in Fig. 4 abgebildeten Thonzellenfilters bei starker Druckdifferenz, so filtrirt eine klare, das Albumin enthaltende Flüssigkeit, welche beim Kochen gerinnt, durch wenig Salpetersäure gefällt wird, kurz, alle Reactionen des Serumalbumins zeigt, aber auf Zusatz von Essigsäure klar bleibt. Diese Flüssigkeit enthält demnach kein Caseïn. Ueberlässt man frische Milch an einem ruhigen Orte längere Zeit sich selbst, so findet das sogenannte Dick- oder Sauerwerden derselben statt. Hierbei scheidet sich die Milch in eine gallertige, leberartige Masse: Caseïn und Fett, und in eine grünliche, sauer reagirende opalisirende Flüssigkeit, die **Molken**. Letztere enthalten die Salze der Milch, freie Milchsäure, Milchzucker, noch etwas Fett und eine geringe Menge eines Albuminats: den sogenannten **Zieger**.

Fällt man Kuhmilch mit verdünnter **Essigsäure**, filtrirt, kocht das Filtrat und filtrirt abermals, so ist in der Flüssigkeit noch ein Albuminat enthalten, welches in der Hitze nicht coagulirt und auch nicht durch Salpetersäure, Sublimat und Essigsäure, wohl aber durch **salpetersaures Quecksilberoxyd** gefällt wird (Lactoproteïn, von **Millon** und **Commaille**).

Schüttelt man Kuhmilch mit Schwefelkohlenstoff, so soll man nach **Millon** und **Commaille** ein Extract erhalten, welches den Geruch des jeweiligen Futters zeigt.

Vergl. übrigens bezüglich des allgemeinen chemischen Verhaltens der Milch §. 47.

Die in der ersten Zeit der eingetretenen Secretion, vor der Geburt abgesonderte Flüssigkeit ist von fertig gebildeter Milch verschieden. Sie ist arm an Fett und Zucker, enthält Albumin und ziemlich viele Salze. Die gleich nach der Geburt secernirte Flüssigkeit, das Colostrum, ist seifenwasserartig, enthält bis 24 Stunden nach dem Gebähren ebenfalls nur Albumin, ist gelblich und wird sehr bald sauer. Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man granulirte Zellen: die sogenannten Colostrumkörperchen.

§. 171.

Abnorme und zufällige Bestandtheile der Milch.

Morphotische abnorme Bestandtheile.

1) Schleimkörperchen; 2) Faserstoffgerinnsel; 3) Blutkörperchen (letztere beiden Stoffe bei bluthaltender Milch); 4) Eiterkörperchen; 5) Infusorien und niedere Pflanzen (blaue Milch): *Vibrio cyanogenus* und *Byssus*.

Chemische abnorme Bestandtheile.

1) Milchsäure (bei der Milchgährung); 2) Gallenpigmente; 3) Mucin.

Von aussen eingeführt sollen sich Jodkalium, die Salze von Eisen, Zink und Wismuth, Quecksilber, Blei, Arsen und Antimon, Indigo, ätherische Oele, und die Alkaloide des Opiums in der Milch wieder finden.

§. 172.

Chemische Untersuchung der Milch.

Die chemische Untersuchung der Milch kann entweder die qualitative Ermittelung der in ihr normal, oder pathologisch vorkommenden Bestandtheile, oder die Gewichtsbestimmung derselben, und somit die Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung der Milch zum Zwecke haben.

Die qualitative Untersuchung der Milch muss übrigens der quantitativen stets vorangehen. Der dabei einzuhaltende Gang ist derselbe, wie der bei der Untersuchung des Harns angegebene. Man beginnt mit der Prüfung der physikalischen Charaktere, geht dann zu jener der allgemeinen chemischen Eigenschaften, sowie zur Bestimmung des specifischen Gewichtes über, und schliesst mit der Prüfung auf ungewöhnliche Bestandtheile.

§. 173.

Qualitative Analyse der Milch.

1. Nachweis der Normalbestandtheile.

a. Nachweis des Caseïns.

Das Caseïn ist durch die in §. 47 angegebenen Reactionen charakterisirt, die daher in caseïnhaltiger, d. h. wahrer Milch stets eintreten werden,

Zum Nachweise des Caseïns in der Milch genügt es, die Milch, mit einigen Tropfen Essigsäure, Weinsäure oder etwas Lab versetzt, bis auf 40° C. zu erwärmen, wo sich dann das Caseïn mit dem grössten Theile des Fettes als grobflockiges Coagulum abscheidet. Man filtrirt durch ein zuvor mit Wasser benetztes Faltenfilter, und erhält so im Filtrate die Molken, während das Coagulum auf dem Filter zurückbleibt. Wird mit Wasser völlig ausgewaschen, und hierauf mit einem Gemisch von Alkohol und Aether erschöpft, so bleibt reines unlösliches Caseïn zurück, während durch Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Auszüge die Milchfette erhalten werden.

b. Nachweis des Albumins.

Am elegantesten und sichersten wird das Albumin der Milch mittelst des von W. Zahn angegebenen Thonzellenfilters Fig. 4, S. 13 und 14, so nachgewiesen, wie es auf Seite 317 angegeben ist.

c. Nachweis des Milchzuckers.

Zum Nachweise des Milchzuckers kann das Filtrat vom Caseïncoagulum von a. benutzt werden. Schüttelt man dasselbe zur völligen Entfernung der Fette mit Aether aus, erhitzt dann zur Abscheidung des gelösten Albumins zum Kochen, filtrirt und dampft das Filtrat bis zur Consistenz eines dünnen Syrups ein, so krystallisirt allmählich der Milchzucker heraus. Er ist dann nach §. 65 auf sein Verhalten näher zu prüfen. Oder man versetzt das concentrirte Filtrat mit einem Ueberschuss von Weingeist, erhitzt zum Kochen, filtrirt und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation.

d. Nachweis der Fette.

Dieselben können durch Extraction des in a. erhaltenen Caseïncoagulums mit Alkohol-Aether nachgewiesen werden, oder aber man verfährt in nachstehender Weise:

Man versetzt die Milch, etwa 15 bis 20 CC., mit etwa 10 CC. Natronlauge von mässiger Concentration, und schüttelt mit dem 2- bis 3fachen Volumen Aether tüchtig und wiederholt durch. Man hebt dann nach klarer Abscheidung der Aetherschicht diese mit der Pipette ab, und verdunstet oder destillirt den Aether im Wasserbade ab. Der Rückstand repräsentirt die Fette der Milch, eine meist etwas gefärbte, salbenartige, milde schmeckende Masse. Nicht mit Natronlauge versetzter Milch kann durch Schütteln mit Aether kein, oder nur spurenweise Fett entzogen werden, so lange dieselbe noch frisch ist, da die Membranen der Milchkügelchen die Auflösung des Fettes verhindern. Fügt man aber Natronlauge hinzu, so werden diese Membranen gelöst, und der Aether kann auf das Fett einwirken. Lässt man übrigens die Milch nur etwa 36 Stunden stehen, so lösen sich die Milchkügelchenmembranen allmählich von selbst auf, und Aether entzieht dann solcher Milch an 90 Procent ihres Fettgehalts.

e. Nachweis des Harnstoffs.

In neuerer Zeit betrachtet man den Harnstoff als Normalbestandtheil der Kuh- und Frauenmilch, da zwar geringe Mengen, aber diese constant

in den beiden genannten Milchsorten vorkommen. Um den Harnstoff in der Milch nachzuweisen, kann man verschiedene Wege einschlagen. Der einfachste und sicherste dürfte nachstehender sein:

Eine grössere Menge Milch wird mit einigen Tropfen Essigsäure bis auf + 40° C. so lange erwärmt, bis grobflockige Coagulation des Caseïns eingetreten ist; dann filtrirt man durch ein Faltenfilter, wäscht das Coagulum auf dem Filter mit Wasser aus, verdunstet Filtrat und Waschwasser bis auf ein geringes Volumen, und versetzt mit dem mehrfachen Volumen höchst rectificirten Weingeistes. Nachdem sich das Gefällte gut abgeschieden, filtrirt man abermals, wäscht mit Weingeist nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, nimmt den völlig trockenen Rückstand mit absolutem Alkohol auf, filtrirt, verjagt den Alkohol durch Verdunsten, nimmt nun in Wasser auf, versetzt die wässerige Lösung zur vollständigen Entfernung aller phosphorsauren Salze mit Barytwasser, so lange noch etwas gefällt wird, filtrirt, entfernt den überschüssigen Baryt aus dem Filtrat durch einen Strom von Kohlensäure, verdunstet im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz, und sucht nun unter dem Mikroskope die charakteristischen Krystallisationen des salpetersauren Harnstoffs zu erhalten, die nach §. 106, S. 206 und 208 näher zu studiren sind. Ist die Menge des Harnstoffs nicht zu gering, so kann man seine Gegenwart auch durch die Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd constatiren. Man filtrirt den Niederschlag von salpetersaurem Quecksilberoxyd-Harnstoff ab und zersetzt ihn, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoffgas. Filtrirt man nun vom gefällten Schwefelquecksilber ab und verdunstet im Wasserbade, so erhält man auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure bei guter Abkühlung wieder Krystalle von salpetersaurem Harnstoff.

f. Nachweis der anorganischen Salze.

Diese können nur in der Milchasche nachgewiesen werden. Etwa 10 bis 20 CC. Milch werden zur Trockne abgedampft, und der Rückstand bei sorgfältiger Vermeidung zu hoher Temperaturen in einem Porzellanglühtiegel verkohlt. Wenn die Kohle sich nicht mehr aufbläht und porös geworden ist, so wird sie nach dem Erkalten unter Wasser zerrieben, mit warmem Wasser ausgelaugt, und es werden nun in der filtrirten wässerigen Lösung nach den Regeln der anorganischen Analyse Chlor, Schwefelsäure (meist nur in Spuren zugegen), Phosphorsäure, Kohlensäure, Kali und Natron nachgewiesen.

Die mit Wasser erschöpfte Milchkohle enthält noch die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der Milchasche. Man kocht sie daher mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt und weist im Filtrate die phosphorsauren alkalischen Erden nach §§. 24 und 25 nach.

2. Nachweis der abnormen Milchbestandtheile.

Der Nachweis der morphotischen Beimengungen, wie der Eiter- und Schleimkörperchen, der Blutzellen, der Infusorien und Pilze ist Sache der mikroskopischen Untersuchung; was dagegen den Nachweis der fremdar-

tigen chemischen Bestandtheile anlangt, so ist dazu Folgendes zu bemerken:

Milchsäure giebt sich durch die saure Reaction der Milch bei der Milchgährung von vornherein zu erkennen. Will man sie speciell nachweisen, so benutzt man dazu die Molken, und verfährt im Uebrigen nach §. 87.

Gallenpigment, nur in seltenen Fällen sehr hochgradigen Icterus's beobachtet, giebt sich durch die hochgelbe Färbung der Milch zu erkennen. Zum genaueren Nachweise verfährt man wie beim Nachweise des Gallenpigments im Blute, und benutzt insbesondere die Reaction mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, vergl. §§. 120 und 124.

Der Nachweis der Metalle geschieht nach den bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen geltenden Regeln und Methoden, jener der Alkaloide nach dem bewährten verbesserten Verfahren von Stas.

Zum Nachweise des Jods in der Milch ist es nothwendig, eine grössere Menge derselben mit Aetzkali versetzt im Sandbade zur Trockne zu bringen und den Rückstand zu veraschen. Die Asche extrahirt man mit wenig Wasser, und verfährt mit der wässerigen Lösung zum Nachweise des Jods wie §. 145 beim Harne angegeben.

§. 174.

Quantitative Analyse der Milch.

Dieselbe umfasst die Gesammtanalyse der Milch, d. h. die Gewichtsbestimmung, oder auch wohl volumetrische Bestimmung aller wichtigeren Milchbestandtheile, und Einzelbestimmungen gewisser Milchbestandtheile. Nachstehend geben wir nur die bewährteren Methoden.

A. Gesammtanalyse.

§. 175.

I. Methode von *Haidlen*.

Ein nicht gering anzuschlagender Vorzug dieser Methode ist es, dass mit ein und derselben, relativ geringen Milchportion alle wichtigeren Milchbestandtheile bestimmt werden können. Sie eignet sich daher besonders für jene Fälle, wo, wie das z. B. bei der Frauenmilch die Regel ist, nur geringe Quantitäten Milch zur Analyse verwendet werden können.

1. *Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.*

15 bis 20 Gramm Milch werden in einer tarirten Porzellanschale genau abgewogen, und in selbe eine genau gewogene Menge fein gepul-

verten, gebrannten und vollkommen trocknen Gypses*) eingetragen. Auf 15 Grm. Milch nehme man 3 bis 4 Grm. Gyps. Man erhitze die Milch sammt Gyps über der einfachen Lampe zum Sieden, und trockne dann im Wasserbade, zuletzt im Luftbade vollständig ein. Findet kein Gewichtsverlust mehr statt, so wägt man genau, und erhält nach Abzug des Gewichtes des angewandten Gypses vom Gesammtrückstand, das Gewicht der festen Stoffe der Milch. Der Gewichtsverlust, welchen die Milch durch Abdampfen und Trocknen erlitten hat, wird als Wasser in Rechnung gebracht.

2. *Bestimmung der Butter.*

Den unter 1. erhaltenen Rückstand pulvert man so fein wie möglich und wägt einen Theil davon in ein tarirtes Glaskölbchen. In diesem wird das Pulver so lange mit kleinen Mengen Aethers ausgezogen, wie letzterer noch etwas aufnimmt. Ist dies nicht mehr der Fall, so lässt man absetzen, giesst den Aether möglichst vollständig und klar ab, verdunstet den noch rückständigen, im Sand- oder Wasserbade, und trocknet das Glaskölbchen sammt Rückstand im Luftbade bei 110° C. so lange, wie noch Gewichtsabnahme stattfindet. Man wägt, zieht das erhaltene Gewicht des Kölbchens und seines Inhalts, von dem vor dem Ausziehen mit Aether gefundenen Gewichte des Kölbchens und Inhalts ab, und erhält als Differenz das Gewicht der Butter. Mit anderen Worten: der Gewichtsverlust, welchen das Milchpulver durch Extraction mit Aether erleidet, ist gleich dem Gewichte der Butter.

Zur Controle kann man die ätherischen Auszüge verdampfen und die Rückstände wägen, auch sie entsprechen dem Buttergehalte.

3. *Bestimmung des Milchzuckers und der löslichen Salze.*

Der im Glaskölbchen enthaltene Rückstand wird, nachdem er mit Aether erschöpft, getrocknet und gewogen ist, mit Spiritus von 0,85 so lange behandelt, wie selber noch etwas aufnimmt. Ist die Extraction beendet, so lässt man absetzen, giesst den Weingeist möglichst vollständig und klar ab, trocknet und wägt wie oben.

Der Gewichtsverlust giebt den Milchzucker, und die in Weingeist löslichen Salze der Milch.

---

*) Solchen Gyps bereitet man sich in grösserer Menge und hält ihn vorräthig. Man befeuchtet gebrannten Gyps mit Wasser, reibt die hartgewordene Masse zu feinem Pulver, und trocknet alsdann so lange im Luftbade bei 110°, wie noch Gewichtsabnahme stattfindet. Man bewahrt den so präparirten Gyps in einem vollkommen trocknen, und luftdicht verschliessbaren Glase an einem trocknen Orte auf. Der Gypszusatz zur Milch hat den Zweck, das Trocknen und Pulvern des Rückstandes zu erleichtern, und das Caseïn unlöslich zu machen.

4. *Bestimmung des Caseïns und der unlöslichen Salze.*

Das, was nach der Extraction mit Weingeist noch im Kölbchen zurückbleibt, ist Caseïn, Gyps und unlösliche Salze der Milch. Zieht man von diesem Rückstande das Gewicht des in ihm enthaltenen Gypses ab, welches man durch einen einfachen Ansatz leicht finden kann, so erhält man das Gewicht des Caseïns mit unlöslichen Salzen.

Die Haidlen'sche Methode kann, wenn es nicht an Material gebricht, durch die besondere Bestimmung der feuerbeständigen Salze wesentlich vervollständigt werden. Man verfährt dann wie folgt:

5. *Bestimmung der feuerbeständigen Salze.*

15 bis 20 Grm. Milch wägt man in einer tarirten Platinschale ab, verdunstet im Sandbade zur Trockne, und erhitzt den Rückstand sehr vorsichtig (da sich die Masse stark aufbläht) bis zur vollständigen Verkohlung. Nun extrahirt man die Kohle völlig mit möglichst geringen Mengen heissen Wassers, filtrirt durch ein kleines Filterchen von bekanntem Aschengehalte, wäscht Schale und Rückstand mit heissem Wasser nach, verdunstet das Filtrat, am besten ebenfalls in einer kleinen, vorher gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt den Rückstand bis zum beginnenden Glühen, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Nach Abzug des Gewichtes der Schale erhält man das Gewicht der in Wasser löslichen, feuerbeständigen Salze. Sodann bringt man Filterchen mit Kohlerückstand in die Platinschale mit den Resten der Kohle, trocknet gut aus, und erhitzt bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle. Nach dem Erkalten wägt man, und erhält nach Abzug des Gewichtes der Platinschale, jenes der unlöslichen Salze *plus* dem Gewichte der bekannten Filterasche.

Will man das Caseïn von den unlöslichen Salzen getrennt anführen, so zieht man von dem in 4. erhaltenen Rückstande, von welchem das Gewicht des Gypses bereits abgezogen ist, die unlöslichen, direct gefundenen Salze ab, und erhält nun das Gewicht des Caseïns allein.

§. 176.

Berechnung der Analyse.

Für die Erläuterung der Berechnung der durch die Analyse erlangten Resultate, welche bei der Methode von Haidlen durch den Gypszusatz etwas complicirter wird, mag folgendes Beispiel dienen.

1. Bestimmung der festen Stoffe und des Wassers.

Platintiegel mit Gyps:	18,317 Grm.
Tiegel:	15,360 „
	2,957 Gyps.

Porzellanschale mit Milch: 48,778 Grm.
Schale: 31,106 „
17,672 Milch.

Mit der obigen Menge Gyps zur Trockne verdampft gab diese Milch einen Rückstand, welcher wog:

Schale mit Rückstand: 37,199 Grm.
Schale: 31,106 „
6,093 Rückstand mit Gyps,
davon ab Gyps: 2,957
bleiben: 3,136 Rückstand.

17,672 : 3,136 = 1000 : x = 177,45 feste Stoffe,
1000 — 177,45 = 822,55 Wasser in 1000 Thln. Milch.

2. Bestimmung der Butter.

Kölbchen mit Milchpulver: 12,980 Grm.
Kölbchen: 8,750 „
4,230 Milchpulver.

Nach der Extraction mit Aether wog:

Kölbchen mit Milchpulver: 11,896 Grm.

Das frühere Gewicht war: 12,980 Grm.
davon ab: 11,896 „
bleiben: 1,084 Grm. Butter.

In 6,093 Milchrückstand sind 2,957 Gyps enthalten, wie viel in 4,23 Milchrückstand?

6,093 : 2,957 = 4,23 : x = 2,053 Gyps.
4,230 — 2,053 = 2,177 Milchrückstand.

Wenn in 2,177 Milchrückstand 1,084 Butter sind, wie viel in 177,45 (dem Rückstand von 1000 Thln. Milch)?

2,177 : 1,084 = 177,45 : x = 88,36 Butter in 1000 Thln. Milch.

3. Bestimmung des Milchzuckers und der löslichen Salze.

Das Kölbchen mit Inhalt wog nach der Extraction mit Weingeist: 11,362 Grm.

Das frühere Gewicht war: 11,896 Grm.
davon ab: 11,362 „
bleiben: 0,534 für Milchzucker und lösliche Salze.

2,177 : 0,534 = 177,45 : x = 43,52 Milchzucker und lösliche Salze in 1000 Thln. Milch.

4. Bestimmung des Caseïns und der unlöslichen Salze.

Das Kölbchen mit Inhalt wog nach der Extraction mit Weingeist:

11,363
Kölbchen: 8,750
2,613 Caseïn, unlösliche Salze und Gyps.

Der Gyps beträgt: 2,053 Grm.

2,613 Grm.
davon ab: 2,053 „
0,560 Caseïn und unlösliche Salze.

2,177 : 0,560 = 177,45 : x = 45,58 Caseïn und unlösliche Salze in 1000 Thln. Milch.

5. Bestimmung der feuerbeständigen Salze.

Platinschale mit Milch:	49,123 Grm.	
Platinschale:	32,023 „	
	17,100 Grm. Milch.	
Platinschälchen mit löslichen Salzen (geglüht):	25,288 Grm.	
Platinschälchen	25,220 „	
	0,068 Grm. lösliche Salze.	
Platinschale mit unlöslichen Salzen (geglüht) und mit Filterasche:		32,097 Grm.
Platinschale:		32,023 „
		0,074 Grm.
Filterasche		0,001 „
		0,073 Grm. unlösliche Salze.

Lösliche Salze	0,068 Grm.
Unlösliche Salze	0,073 „
Summe der feuerbeständigen Salze	0,141 Grm.

Man hat daher folgende Ansätze:

17,10 : 0,141 = 1000 : x = 8,24 Summe der Salze in 1000 Thln. Milch.

17,10 : 0,073 = 1000 : x = 4,26 unlösliche Salze.

8,24 — 4,26 = 3,98 lösliche Salze.

Zusammenstellung der Resultate.

In 1000 Thln. Milch sind enthalten:

Wasser	822,55
Feste Stoffe	177,45
Caseïn und unlösliche Salze	45,58
Butter	88,36
Milchzucker und lösl. Salze	43,51
	1000,00

In 1000 Thln. dieser Milch sind feuerbeständige Salze 8,24
davon: lösliche 3,98
unlösliche 4,26

oder:

Wasser	822,55
Feste Stoffe	177,45
Caseïn	41,32
Butter	88,36
Milchzucker	39,53
Lösliche Salze	3,98
Unlösliche	4,26
	1000,00

§. 177.

II. Methode von *Hoppe-Seyler*.

1. *Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der feuerbeständigen Salze.*

Sie geschieht einfach dadurch, dass man eine gewogene Menge Milch in einer tarirten Porzellanschale im Wasserbade, oder besser in Vacuo über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, und den Rückstand bis zum constanten Gewichte im Luftbade bei + 110 bis + 120° C. trocknet, und nach dem Erkalten über Schwefelsäure mit einer Glasplatte bedeckt wägt; er ist gleich den festen Stoffen der Milch. Die Menge des Wassers ergiebt sich aus dem Gewichtsverluste. Die feuerbeständigen Salze bestimmt man dann, wie unter 5. im vorigen §. angegeben.

2. *Bestimmung des Caseïns, Fettes und des Albumins.*

20 CC. vorher gut umgeschüttelter Milch lässt man in ein graduirtes Messgefäss fliessen, und verdünnt mit Wasser bis zum Gesammtvolum von 400 CC. Man giesst das Gemisch in ein hinreichend hohes Becherglas, und setzt unter Umrühren so lange sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise zu, bis sich eine flockige Fällung zu zeigen beginnt; nun leitet man in die Flüssigkeit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang einen Strom gewaschenen Kohlensäuregases, und lässt etwa 12 Stunden im bedeckten Becherglase stehen. Nach Ablauf dieser Zeit sammelt man den faserig-flockigen Niederschlag (Caseïn + Fett), auf einem bei 100° C. getrockneten Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet Filter und Niederschlag bei 110° C., lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Das gefundene Gewicht des Niederschlages, mit 5 multiplicirt, giebt den Gehalt von 100 CC. Milch an Caseïn und Butter.

Filtrat und Waschwasser erhitzt man zum Kochen, sammelt das ausgeschiedene Albumincoagulum auf einem bei 110° C. gewogenen Filter, wäscht vollständig mit Wasser aus, trocknet bei 110° C. bis zum constanten Gewicht und wägt. Nach Abzug des Gewichts des Filters erhält man jenes des Albumins für 20 CC. Milch. Durch Multiplication desselben mit 5 erhält man sonach den Procentgehalt an Albumin.

3. *Bestimmung des Milchzuckers.*

Man verwendet dazu die gesammelten Filtrate und Waschwasser von der Albuminbestimmung in 2. Vorerst wird mittelst eines Messcylinders das Gesammtvolum der Flüssigkeit genau bestimmt, dieselbe gut umgerührt, und eine 50 CC.-Bürette bis zum Nullpunkte damit aufgefüllt.

20 CC. Fehling'sche Flüssigkeit, vergl. §. 161 b., pipettirt man sodann in einen geräumigen Glaskolben, setzt 80 CC. Wasser hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Kochen und fügt hierauf aus der Bürette vorsichtig verdünnte Molke so lange hinzu, bis alles Kupfer gerade reducirt ist; verfährt übrigens genau nach §. 161 b. Man liest nun die verbrauchten CC. der verdünnten Molke ab, und erfährt durch eine einfache Rechnung den Milchzuckergehalt derselben, und somit auch jenen der ursprünglich in Arbeit genommenen 20 CC. Milch.

10 CC. der Fehling'schen Kupferlösung erfordern zur Reduction 0,067 Grm. Milchzucker, daher 20 CC. : 0,134 Grm.

Gesetzt, das Gesammtvolum des Filtrats und des Waschwassers von der Albuminbestimmung, hätte 550 CC. betragen, und zur Reduction des Kupfers aus 20 CC. der Fehling'schen Flüssigkeit wären verbraucht 82 CC., so enthielten diese 82 CC. 0,134 Grm. Milchzucker, demnach 550 CC. 0,899 Grm. Milchzucker, denn

$$\frac{0{,}134 \;.\; 550}{82} = 0{,}898.$$

Diese 550 CC. Flüssigkeit entsprechen aber 20 CC. Milch; in 100 CC. Milch wären demnach 5 $\times$ 0,898 = 4,49 Grm. Milchzucker.

4. *Bestimmung der Fette.*

20 CC. vorher gut umgeschüttelter, natürlich nicht abgerahmter Milch werden in einem Stöpselcylinder, mit etwa gleichviel nicht zu concentrirter Natronlauge und 60 bis 100 CC. Aether, tüchtig durchgeschüttelt, klar absetzen gelassen, der Aether abgehoben, in ein gewogenes Becherglas gebracht, neuer Aether aufgegossen, abermals geschüttelt, die Aetherschicht in das Becherglas gebracht, und mit dieser Aetherextraction so lange fortgefahren, bis einige Tropfen des Aethers, auf einem Uhrglase verdunstet, keinen fettigen Rückstand mehr hinterlassen. Die in dem Becherglase gesammelten Aetherauszüge werden dann auf einer warmen Ofen- oder Eisenplatte, oder in sehr mässig warmem Sandbade verdunstet, dann wird das Becherglas sammt Rückstand in das Luftbad gebracht, bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, erkalten gelassen und gewogen. Nach Abzug des Gewichtes des Becherglases, erhält man jenes der Fette für 20 CC. Milch, mithin durch Multiplication mit 5 den Procentgehalt der Milch an Fett. Zieht man von dem in 2. gefundenen Gewichte des Caseïns und Fettes, jenes des unter 4. direct bestimmten Fettes ab, so erhält man jenes des Caseïns allein.

B. Einzelbestimmungen.

§. 178.

Volumetrische Bestimmung des Milchzuckers nach *Boudet* und *Boussingault*.

10 CC. Fehling'sche Kupferlösung verdünnt man mit 30 CC. Wasser, bringt die Flüssigkeit in einem passenden Glaskolben bis zum beginnenden Kochen, und reducirt direct durch die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte Milch aus einer Bürette. Oder man benutzt zur Zuckerbestimmung, die durch Erwärmung der Milch bis auf 40° C., Zufügen einiger Tropfen Essigsäure und Abfiltriren des Coagulums erhaltenen Molken, welche ebenfalls mit dem dreifachen Volumen Wasser vorher verdünnt werden.

Bei der Reduction verfährt man mit all den in §. 161 b. angegebenen Cautelen.

§. 179.

Bestimmung des Milchzuckers durch Circumpolarisation nach *Hoppe-Seyler*.

40 CC. Milch giebt man in einen geräumigen Kolben, setzt 20 CC. Bleizuckerlösung von mittlerer Concentration hinzu, schüttelt tüchtig um,

fügt an den Hals des Kolbens einen verkehrt stehenden (nach aufwärts gerichteten Liebig'schen) Kühler, und erhitzt über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Kochen. Hierauf filtrirt man bei bedecktem Trichter in ein Cylinderglas, und benutzt das bei frischer Milch stets klare, wenig gefärbte durchsichtige Filtrat zur Circumpolarisationsbestimmung. Sollte die Milch sehr sauer sein, so muss sie vor dem Zusatze der Bleizuckerlösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt werden. Die Bestimmung der Circumpolarisation wird genau so ausgeführt, wie §. 47 bei der Harnzuckerbestimmung angegeben.

Am Ventzke-Soleil'schen Apparate giebt die beobachtete Drehung mit 1,44 multiplicirt, den Procentgehalt der Milch an Milchzucker bei 1 Decimeter Länge der Flüssigkeitsschicht; bei Anwendung des Mitscherlich'schen Apparats erhält man bei 2 Decimeter Länge der Flüssigkeitsschicht den Procentgehalt, wenn man die Anzahl der Grade Ablenkung mit 1,535 multiplicirt.

§. 180.

Bestimmung des Milchfettes nach *Brunner-Vogel.*

In die Röhre *a* des Apparats Fig. 1 (§. 3) giebt man etwas Baumwolle, die man bis in den verjüngten Theil derselben vorschiebt, hierauf gut ausgeglühten Bimsstein in Stücken Man lässt nun auf den Bimsstein vorsichtig tropfenweise 3 bis 5 Grm. Milch so fliessen, dass sie sich gleichmässig auf dem Bimsstein vertheilt, trocknet die Röhre im Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewichte und setzt sie, nachdem sie gewogen, in den Kolben des Apparats Fig. 1 ein. Man extrahirt auf die S. 11 angegebene Weise wiederholt mit Aether, nimmt dann die Röhre heraus, trocknet sie abermals und wägt. Ihre Gewichtsabnahme ist gleich dem Fettgehalte der Milch.

Beispiel der Berechnung.

Röhre mit Bimsstein	24,669	Grm.
Röhre mit Bimsstein und Milch . .	27,772	„
Milch	3,103	Grm.
Getrocknet	25,089	Grm.
Nach der Extraction mit Aether . . .	24,906	„
	0,183	Fett,

d. i. 5,894 Proc. Fett nach dem Ansatz

$$\frac{0{,}183 \cdot 100}{3{,}13} = 5{,}894.$$

§. 181.

Bestimmung des Fettes auf optischem Wege nach *Alfred Vogel.*

Der Grad der Undurchsichtigkeit der unverfälschten Milch ist abhängig von der Menge der Milchfette, d. h. von der Anzahl der Milchkügelchen in

einem bestimmten Volumen. Je grösser diese Anzahl, desto undurchsichtiger ist die Milch.

Nach der A. Vogel'schen Methode ermittelt man den Grad der Undurchsichtigkeit, indem man zu einem bestimmten Volumen Wasser aus einer in $^1/_5$ CC. getheilten, etwa 6 bis 10 CC. fassenden Pipette so lange Milch setzt, bis eine Probe des Gemisches, in einem Glasgefässe mit planparallelen Wänden von $^1/_2$ Centimeter Abstand, das von einer Kerzenflamme ausgesendete Licht vollständig absorbirt, d. h bis das Flammenbild vollkommen verschwindet, wenn man durch das mit dem Gemisch gefüllte Gefäss nach der Flamme sieht.

Die zu der Vogel'schen Fettbestimmung nöthigen Apparate sind nachstehende.

1. Das Mischglas, bis zur Marke genau 100 CC. fassend (Fig. 49).

2. Das Probeglas mit parallelen Glaswänden, genau $^1/_2$ Centimeter von einander abstehend, auf einem Messingfusse (Fig. 50).

Fig. 49.



Fig. 50.



3. Die Pipette (Fig. 51 a. f. S.).

Ausführung.

Die zu prüfende Milch wird zuerst gut und gründlich durcheinander gemischt, sodann das Mischglas genau bis zur Marke mit klarem, reinem Brunnenwasser gefüllt. Man saugt hierauf Milch in die Pipette über den Nullpunkt, setzt den Zeigefinger sofort fest auf, und lässt die Milch genau bis zum Nullpunkte in das Milchgefäss zurückfliessen. Sodann lässt man zu dem Wasser in dem Mischglase 3 CC. Milch fliessen, schüttelt das Ge-

misch tüchtig durch, giesst etwas davon in das Probeglas und sieht durch letzteres nach der etwa 1 Meter entfernten Kerzenflamme, am besten in verdunkeltem Raume. Ist der Flammenkegel noch zu erkennen, so giesst man die herausgenommene Probe wieder zurück in das Mischglas, setzt 1 CC. Milch mehr zu, nimmt nach einigem Umschütteln wieder eine Probe heraus, und sieht von Neuem nach dem Lichte; ist das Flammenbild noch sichtbar, so setzt man $^1/_2$ CC. Milch zu und fährt damit so lange fort, bis der Umriss des Lichtkegels völlig verschwunden ist. Nun ist die Probe beendigt; man addirt die verbrauchten CC. Milch und weiss nun, wie viel Procente von einer Milch nöthig sind, um eine Wasserschicht von $^1/_2$ Centimeter Dicke völlig undurchsichtig zu machen.

Fig. 51.



Hieraus findet man aber den Procentgehalt der Milch an Fett nach nachstehender Formel. Nennt man m die Anzahl der verbrauchten CC. Milch und x den gesuchten Fettgehalt, so ist

$$x = \frac{23,2}{m} + 0,23.$$

Hätte man z. B. von einer Milch 3 CC. bis zur Beendigung der Probe verbraucht, so berechnet sich ihr procentischer Fettgehalt

$$x = \frac{23,2}{3} + 0,23 = 7,96 \text{ Proc.}$$

Nachstehende Tabelle enthält die nach dieser Formel berechneten Fettprocente, bei der gegebenen Anzahl der verbrauchten CC. Milch.

Verbrauchte CC. Milch	Fettgehalt in Procenten	Verbrauchte CC. Milch	Fettgehalt in Procenten	Verbrauchte CC. Milch	Fettgehalt in Procenten
1	23,43	8,5	2,96	24	1,19
1,5	15,46	9	2,86	26	1,12
2	11,83	9,5	2,77	28	1,06
2,5	9,51	10	2,55	30	1,00
3	7,96	11	2,43	35	0,89
3,5	6,86	12	2,16	40	0,81
4	6,03	13	2,01	45	0,74
4,5	5,38	14	1,88	50	0,69
5	4,87	15	1,78	55	0,64
5,5	4,45	16	1,68	60	0,61
6	4,09	17	1,60	70	0,56
6,5	3,80	18	1,52	80	0,52
7	3,54	19	1,45	90	0,48
7,5	3,32	20	1,39	100	0,46
8	3,13	22	1,28		

Soll Rahm geprüft werden, so beginnt man mit 1 CC. Milch und setzt später bis zur Beendigung der Probe nur immer $^1/_2$ CC. des Rahms zu.

Diese Methode gestattet zahlreiche Fettbestimmungen in relativ kurzer Zeit auszuführen, giebt aber nur unter der Voraussetzung brauchbare Resultate, dass keine fremdartigen Zusätze in der zu untersuchenden Milch enthalten sind, die ihre Undurchsichtigkeit vermehren, wie etwa Stärke, Mehl und dergleichen.

§. 182.

Wichtigere Verfälschungen der Milch und ihr Nachweis.

Die Kuhmilch ist als Handelswaare mancherlei Verfälschungen ausgesetzt, welche in betrügerischer Absicht vorgenommen werden. Man findet in den Handbüchern der Medicinalpolizei und ähnlichen Werken zahlreiche, manchmal kaum glaubliche Verfälschungen aufgeführt. Wir ziehen hier nur die gewöhnlicheren in Betracht. Diese sind:

1. Verkauf ganz oder theilweise abgerahmter Milch für ganze Milch.
2. Zusatz von Wasser oder von abgerahmter Milch zu ganzer Milch.
3. Zusatz von Natronbicarbonat, um die Gerinnung der Milch zu verhindern oder zu verzögern.
4. Zusatz von Stärke, auch wohl von Mehl.

Die unter 1. und 2. aufgeführten Verfälschungen ermittelt man am einfachsten und raschesten:

A. Durch die Vogel'sche im vorigen §. genau beschriebene Milchprobe, die aber, wie bereits oben bemerkt, nur dann brauchbare Resultate geben kann, wenn der Milch keine fremdartigen, ihre Undurchsichtigkeit steigernden Zusätze gegeben sind.

Nach den Versuchen von Vogel sind von ganzer, unverfälschter Kuhmilch etwa 6 CC. nöthig, um mit 100 CC. Wasser eine Mischung zu geben, durch welche das Flammenbild völlig verschwindet.

Rahm verhält sich natürlich anders. Von käuflichem Rahm genügen 3,7 CC., um die nöthige undurchsichtige Mischung zu geben.

8 CC. Milch entsprechen etwa einer Vermehrung des Wassers, sei es durch Wasserzusatz, oder durch Zusatz abgerahmter Milch, um 30 Proc., 12 CC. Milch entsprechen einem Wasserzusatze von 50 Proc.

B. Nach Quévenne mittelst Anwendung des Lactodensimeters und Cremometers, einfacher Messinstrumente.

Diese für milchpolizeiliche Zwecke ganz geeignete, und auch von Ungeübten bald mit genügender Sicherheit zu handhabende Methode setzt sich aus drei Beobachtungen zusammen.

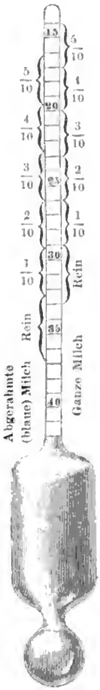
a. Aus der Bestimmung des specifischen Gewichtes der ganzen, nicht abgerahmten Milch.

b. Aus der Bestimmung des specifischen Gewichts der abgerahmten Milch.

c. Aus der Bestimmung, d. h. Messung der Rahmschicht, welche ein gewisses Volumen Milch innerhalb einer gewissen Zeit absetzt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Milch dient das Lactodensimeter von Quévenne, Fig. 52, dem Principe nach eine gewöhnliche Senkwage; aber mit Bezug auf die eigenthümlichen Verhältnisse der Milch, die Stoffe enthält, welche leichter sind als Wasser (Butter), und wieder solche, die schwerer sind (Caseïn, Milchzucker und Salze), — mit besonderer Scala versehen, wie dies aus beistehender Abbildung ersichtlich ist.

Fig. 52.



Ad a. u. b. Die Zahl 42 bedeutet den Punkt, bis zu welchem das Instrument in einer Flüssigkeit von 1,042 specif. Gewicht einsinkt (höchstes beobachtetes specif. Gewicht der Kuhmilch 1,040 bis 1,041), die Zahl 14 bezeichnet den Punkt, bis zu welchem das Instrument in einer Flüssigkeit von 1,014 specif. Gewicht einsinkt (durchschnittliches specifisches Gewicht der mit 50 Proc. Wasser versetzten Milch: 1,014 bis 1,016). Die übrigen Grade entsprechen natürlich in demselben Sinne den dazwischen liegenden specifischen Gewichten. Die Klammern auf der rechten Seite der Scala (nicht abgerahmte Milch, non écrémé) haben folgende Bedeutung: wenn das Instrument zur Bestimmung des specifischen Gewichts nicht abgerahmter Milch benutzt wird, so bezeichnet die die Zahlen 29 bis 33 umfassende Klammer, dass das specifische Gewicht unverfälschter, nicht abgerahmter Milch innerhalb der Grenzen 1,029 bis 1,033 schwankt. Ein specifisches Gewicht von 1,029 bis 1,026 entspricht bereits einem Wasserzusatz von $^1/_{10}$ etc.

Die Klammern dagegen auf der linken Seite der Scala beziehen sich auf abgerahmte Milch (écrémé), haben aber im Uebrigen dieselbe Bedeutung. Das specifische Gewicht unverfälschter (d. h. nicht mit Wasser versetzter) abgerahmter Milch ist demnach durchschnittlich 1,035, schwankt aber zwischen 1,037 bis 1,033, eine mit 50 Proc. Wasser versetzte abgerahmte Milch wiegt zwischen 1,019 bis 1,016 u. s. w.

Dabei ist zu erwähnen, dass sich diese specifischen Gewichte auf eine Temperatur von + 15° C. beziehen. Die bei anderen Temperaturen mittelst des Lactodensimeters gefundenen specifischen Gewichte der Milch müssen daher auf die obige Temperatur reducirt werden. Dies geschieht am einfachsten nach den angehängten, sehr bequemen

Correctionstabellen, von welchen sich Tab. III. auf ganze, Tab. III. u. IV. auf abgerahmte Milch bezieht. Die obere horizontale Zahlenreihe bedeutet die Temperaturgrade, die erste verticale Zahlenreihe die Lactodensimetergrade. Die Correction geschieht mittelst der übrigen, den verschiedenen Temperaturgraden entsprechenden verticalen Zahlenreihen, welche die corrigirten, d. h. auf + 15° C. berechneten Lactodensimetergrade darstellen. Bei der Benutzung dieser Tabellen sucht man den beobachteten Thermometergrad in der oberen horizontalen Zahlenreihe auf, und geht von dieser Zahl in der entsprechenden verticalen Zahlenreihe nach abwärts bis zur Zahl, welche in derjenigen horizontalen Zahlenreihe liegt, die dem beobachteten Lactodensimetergrade entspricht. Hätte also z. B. eine Milch von 27° C. 28 Lactodensimetergrade gezeigt, so wäre die auf 15° C. reducirte Dichtigkeit derselben 30,8 u. s. w.

Ad c. Das Cremometer von Chevallier, in Fig. 53 abgebildet, ist ein einfacher, genau calibrirter und graduirter Standcylinder, welcher vom Nullpunkte bis zum Boden in 100 Grade getheilt ist. Er dient zur Abmessung der Rahmschicht, und es geben die abgelesenen Grade die Rahmprocente an. Bei seiner Anwendung wird die ganze, vorher sorgfältig durchgerührte Milch bis zum Nullpunkte eingefüllt und 24 Stunden bei mittlerer Temperatur der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit liest man die gebildete Rahmschicht ab. Gute, unverfälschte Kuhmilch soll 10 bis 14 Proc. Rahm liefern. Die Anwendung des Cremometers ist besonders zur Controle in solchen Fällen sehr nützlich, wo die Lactodensimeterprobe ein zweifelhaftes Resultat ergab.

Fig. 53.



Man beginnt die Prüfung der Milch stets mit der Bestimmung des specifischen Gewichts der ganzen, d. h. nicht abgerahmten Milch, nachdem dieselbe vorher tüchtig durchgerührt ist.

Man füllt den nun als einfachen Aräometercylinder dienenden Cremometer bis 2 Finger breit unter den Rand, bestimmt mittelst des Lactodensimeters die Dichtigkeit, notirt sich den beobachteten Grad, senkt ein Thermometer ein, notirt sich nach 2 Minuten die Temperatur, und nimmt nun die Correction auf eine Temperatur von + 15° mittelst der Correctionstabelle Nro. III. vor. In den meisten Fällen wird diese erste Probe

genügen, um ein sicheres Urtheil zu gewinnen. Ist dies nicht der Fall, so verfährt man wie folgt:

Man füllt das Cremometer genau bis zum Nullpunkt mit der gut durchgerührten Milch auf, und notirt nach 24 Stunden Stehen in der Ruhe die gebildete Rahmschicht. Hierauf nimmt man die letztere mittelst eines halbkugelförmigen Löffelchens vollständig ab und bestimmt im Uebrigen wie oben angegeben, mittelst des Lactodensimeters, die Dichtigkeit und dann Temperatur der abgerahmten Milch, und nimmt die Correction auf die Normaltemperatur vor.

Ad 3. Ermittelung eines Zusatzes von Natronbicarbonat. Wenn die zugesetzte Menge nicht zu gering ist, so ermittelt man diese Verfälschung am einfachsten auf nachstehende Weise: Man vermischt die Milch mit dem mindestens doppelten Volumen Alkohol, filtrirt das gefällte Caseïn, nachdem es sich klar abgesetzt hat, ab, und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand braust mit Säuren. Oder man verkohlt die zu prüfende Milch, erschöpft die Kohle mit Wasser, concentrirt die wässerige Lösung und sieht, ob Zusatz von Salzsäure lebhaftes Aufbrausen hervorruft. Nur in diesem Falle kann der Nachweis als geliefert betrachtet werden, da Spuren von kohlensauren Alkalien constant in der Milchasche vorkommen.

Ad 4. Ermittelung von Stärke oder Mehl. Wer mit den mikroskopischen Charakteren des Stärkemehls vertraut ist, wird dasselbe, falls es der Milch zugesetzt wäre, schon durch das Mikroskop ohne Schwierigkeit erkennen. Aber auch chemisch bietet sein Nachweis keine Schwierigkeit. Versetzt man stärkemehlhaltige Milch mit Jodlösung, so färbt sie sich sofort mehr oder weniger deutlich blau.

§. 183.

Erkennung von Milchflecken auf Wäschestücken etc.

Zuweilen wird an den Chemiker, Arzt u. s. w. von Seiten des Gerichtes die Frage gestellt, ob Flecke auf Hemden, oder anderen Wäschestücken von Milch herrühren.

Milchflecke sind meist gelblich, fühlen sich etwas steif an und haben umschriebene Ränder. Wenn man einen derartigen Flecken mit wenig kaltem Wasser aufweicht, und einen Tropfen der Flüssigkeit unter das Mikroskop bringt, so erkennt man die Milchkügelchen gewöhnlich ohne Schwierigkeit.

1. Einen Theil des filtrirten wässerigen Auszugs versetzt man mit einem Tröpfchen Essigsäure: ist Caseïn zugegen, so erhält man eine flockige Trübung, löslich in überschüssiger Essigsäure; in der essigsauren Lösung ruft Ferrocyankalium ebenfalls Trübung oder Niederschlag hervor.

2. Einen Theil der Flecken erschöpft man mit Aether unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge und verdunstet die ätherischen Auszüge, welche das Fett hinterlassen.

3. Einen anderen Flecken, wenn überhaupt ein solcher noch zu Gebote steht, extrahirt man mit Weingeist von etwa 50 bis 60 Graden, und prüft das Filtrat mittelst der Fehling'schen Flüssigkeit auf Zucker.

Das Eintreten sämmtlicher drei Reactionen ist für die Natur der Flecken vollkommen beweisend.

III.

Analyse des Blutes, des Chylus, der Lymphe, des Eiters, und der serösen Transsudate.

§. 184.

Zu den serösen Transsudaten rechnen wir ebensowohl die normalen, wie: Cerebrospinalflüssigkeit, Pericardialflüssigkeit, Synovia, Fruchtwasser, Humor aqueus, Thränen, als auch die pathologischen, sogenannten hydropischen Ergüsse. Indem sie alle mehr oder weniger directe Abkömmlinge des Blutes darstellen, führen sie auch einen Theil der Bestandtheile des letzteren, und müssen nach ähnlichen Methoden analysirt werden, wie das Blutserum, aus dem sie stammen.

Bezüglich des chemischen Charakters gilt von dem werdenden Blute: den als Chylus und Lymphe bezeichneten Ernährungsflüssigkeiten dasselbe, nicht minder aber auch von dem Wundsecret: dem Eiter.

I. Analyse des Blutes.

§. 185.

Physikalisch-optische Charaktere des Blutes. Das Blut des Menschen und der höheren Wirbelthiere stellt eine dickliche, sich klebrig anfühlende, hell- bis dunkel-kirschrothe, vollkommen undurchsichtige Flüssigkeit dar, von schwachem, aber eigenthümlichem Geruche und fadesalzigem Geschmack. Das specifische Gewicht des menschlichen Blutes schwankt zwischen 1,045 bis 1,075. Die Temperatur des in den Adern kreisenden Blutes zwischen 34,02 bis 41,3° C.

Die anatomische Analyse zerlegt das Blut in darin Suspendirtes, also die histologischen Formelelemente des Bluts, und in das Plasma, eine Lösung gewisser Blutbestandtheile. Die histologischen, im Blute nur suspendirten Formelemente des Blutes sind:

a. Die rothen Blutkörperchen oder Blutzellen. Vergl. Funke, Atl., 2. Aufl., Taf. XI. und XII.

b. Die farblosen Blutkörperchen.

c. Molecularkörnchen.

Bezüglich dieser Formelemente muss auf die Lehrbücher der Physiologie, der Histologie und der physiologischen Chemie verwiesen werden.

Bringt man Blut mit Wasser verdünnt im Hämatinometer (Fig. 30) vor den Spalt des Spectralapparats, mit welchem man das Spectrum einer Petroleumflamme betrachtet, so beobachtet man die in §. 49, S. 196 ausführlich beschriebenen Erscheinungen, und bei genügender Verdünnung namentlich die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Treibt man aus dem Blute den Sauerstoff durch Kohlensäure, oder durch Wasserstoffgas aus, so tritt an die Stelle dieser beiden gut begrenzten Streifen ein breiterer, diffuser zwischen den Frauenhofer'schen Linien *D* und *E* liegender Streifen. Vergl. Spectraltafel II.

§. 186.

Normale Bestandtheile des Blutes.

Als solche betrachten wir:

Wasser, Fibrin (Fibrinogen und Fibrinoplasmin), Albumin, Hämoglobin, Fette und fettsaure Alkalien, Lecithin, Cholesterin, in sehr geringer Menge Harnstoff, Traubenzucker, Kreatin und Kreatinin, und endlich, obgleich schwerlich constant, Harnsäure. Ferner anorganische Salze: phosphorsaure, schwefelsaure und kohlensaure Alkalien, Chlornatrium und Chlorkalium, phosphorsaurer Kalk und Magnesia, Eisen und Spuren von Kieselerde.

An Gasen enthält das Blut absorbirt: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure.

Von diesen Bestandtheilen gehören den histologischen Formelementen des Blutes, den Blutzellen, ausschliesslich an: Hämoglobin, Lecithin und Eisen (in Verbindung mit Hämoglobin).

Die übrigen vertheilen sich entweder zwischen Blutplasma und Blutzellen, wozu Wasser und anorganische Salze gehören; oder sie sind ausschliesslich Bestandtheile des Plasmas, nämlich Fibrin, Albumin, Fett und fettsaure Salze, Cholesterin, Harnstoff, Zucker, Kreatin und Kreatinin und Harnsäure.

§. 187.

Allgemeines chemisches Verhalten des normalen Blutes.

1. Wenn das Blut dem Lebenseinflusse entzogen ist, sei es, dass mit dem Aufhören des Lebens die Thätigkeit des Herzens aufhört, oder sei es, dass Blut aus der Ader gelassen wird, so beginnt in selbem eine Veränderung, die ihren Abschluss in der vollendeten **Gerinnung** findet, einem Vorgange, der in dem durch die ganze Masse des Blutes gleichförmig und nahezu gleichzeitig erfolgenden Unlöslichwerden des Faserstoffs begründet ist. Der sich ausscheidende Faserstoff schliesst die Blutkörperchen in sich ein, zieht sich mehr und mehr zusammen und bildet den **Blutkuchen**; die aufgelöst bleibenden Bestandtheile des Plasmas bilden das **Serum** (Blutwasser): eine gelblich grüne oder rein gelbe, klebrige, deutlich alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche zuweilen milchig trübe ist (**weisses Blut, weisses Serum**). Diese milchige Trübung rührt entweder von suspendirten Fettkügelchen, oder von einem eiweissartigen, höchst fein vertheilten Körper her.

Unter gewissen Umständen, namentlich aber bei einigen Krankheiten, ist die Oberfläche des Blutkuchens bis auf wechselnde Tiefe nicht roth, sondern graulich- oder auch wohl gelblich-weiss, und zugleich in einzelnen Fällen napfförmig ausgehöhlt: **Speckhaut, Entzündungshaut, Crusta inflammatoria.**

Die Speckhaut entsteht dadurch, dass die Gerinnung des Faserstoffs erst dann erfolgt, wenn sich die Blutkörperchen vermöge ihrer Eigenschwere bereits bis zu einer gewissen Tiefe der Flüssigkeitssäule gesenkt haben; die Speckhaut ist daher Blutkuchen *minus* Blutkörperchen, d. h. Faserstoff. Als die Speckhautbildung wesentlich begünstigende Umstände werden angesehen: 1. Langsame, d. i. verspätete Gerinnung des Blutes, 2. schnellere Senkung der Blutkörperchen, 3. vermehrte Menge des Faserstoffs.

2. Ueberlässt man das Blut, so wie es aus der Ader strömt, nicht der Ruhe, sondern schlägt es einige Minuten lang mit einem Quirl, oder Glasstabe, so gerinnt der Faserstoff in ziemlich ungefärbten faserigen, auch wohl klumpigen Massen, die sich an den Quirl etc. anlegen.

3. Die Gerinnung des Blutes kann durch verschiedene chemische Agentien verhindert, oder doch wenigstens verlangsamt werden. Vorzugsweise gehören hierher: **Krystallisirtes saures phosphorsaures Natron, schwefelsaures Natron, salpetersaures Kali, Chlornatrium, Chlorkalium, essigsaures Kali und borsaures Natron** (Borax). Doch müssen diese Salze in ziemlicher Menge zugesetzt werden. Auch durch einen reichlichen Gehalt an **Kohlensäure**, sowie durch **kohlensaure und kaustische Alkalien** wird die Gerinnung verhindert oder verzögert.

4. Vermischt man defibrinirtes, d. h. durch Schlagen seines Faserstoffs beraubtes Blut mit dem 5- bis 6fachen Volumen einer kalt gesättigten Glaubersalzlösung, so wird das Blut filtrirbar, d. h. die Blutkörperchen bleiben, freilich unter theilweiser Zersetzung, fast vollständig auf dem Filter zurück, und es läuft eine nur schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit durch. Blut an und für sich, mit Ausnahme des Froschblutes, ist durch Papier nicht filtrirbar, wohl aber mittelst des Porzellanfilters, Fig. 4.

5. Beim Erhitzen des Blutes, auch des defibrinirten, gerinnt dasselbe in Folge seines Gehalts an Serumalbumin zu einem braunroth gefärbten Brei. Von Weingeist, Mineralsäuren, Metallsalzen, Gerbsäure wird das frische Blut ebenfalls in einen dicklichen Brei verwandelt, und zwar in Folge der Einwirkung dieser Substanzen auf die Albuminate des Blutes.

6. Sauerstoffgas in Blut eingeleitet, färbt dasselbe heller roth, Kohlensäure dagegen dunkel kirschroth; leitet man in Blut abwechselnd Sauerstoffgas und Kohlensäuregas ein, so verwandelt es sich zuweilen, namentlich leicht Hunde- und Katzenblut, in einen Krystallbrei von Hämoglobin.

7. Chlorgas entfärbt das Blut sehr bald und verwandelt es in einen gelblich-grünen, schmierigen Brei.

8. Schwefelwasserstoffgas bewirkt ebenfalls eine schmutzig-grünrothe Färbung unter Zersetzung des Hämoglobins.

9. Kohlenoxydgas bewirkt violettrothe Färbung des Blutes; es wird durch Einleiten dieses Gases der Sauerstoff des Hämoglobins ausgetrieben; umgekehrt kann aus dem kohlenoxydhaltigen Blute (Kohlenoxydhämoglobin, vergl. §. 49, S. 107) das Kohlenoxyd durch Einleiten von Sauerstoff nicht ausgetrieben werden (Grund der Giftigkeit des Kohlenoxydgases), wohl aber durch Stickoxydgas.

10. Durch Arsen- und Antimonwasserstoffgas, durch gallensaure Salze, durch Schütteln des Blutes mit Aether, durch abwechselndes Gefrieren und Aufthauen desselben und durch andere chemische Verbindungen, wie Chloroform, Amylen u. a. m., wird das Blut in eine durchsichtige, dunkelrothe Flüssigkeit verwandelt, indem der Inhalt der Blutzellen in das Plasma austritt; alle diese Agentien befördern auch die Abscheidung des krystallisirten Hämoglobins.

11. Getrocknete Guajaktincturpapierstreifen werden durch mit Wasser verdünntes defibrinirtes Blut gebläut.

12. Schüttelt man verdünntes Blut mit Jodwasserstoffsäure und Stärkekleister zusammen, so wird letzterer gebläut.

13. Wasserstoffsuperoxyd wird von defibrinirtem Blute ziemlich rasch zersetzt.

14. Verdunstet man Blut im Wasserbade zur Trockne, so erhält man einen dunkel braunroth gefärbten Rückstand, der verkohlt und eingeäschert, eine von Eisenoxyd roth gefärbte Asche liefert. Eine noch eisenreichere Asche erhält man, wenn man den gepulverten Blutrückstand mit

schwefelsäurehaltigem Alkohol auskocht, die dunkelrothe Lösung abdampft und den Verdampfungsrückstand einäschert.

15. Kocht man getrocknetes Blut, dem man eine Spur Kochsalz zugefügt hat, ein paar Minuten lang mit Eisessig, so erhält man eine braunrothe Lösung, die alsbald schwärzlich wird und ein im Sonnenlicht glitzerndes Sediment absetzt, welches aus Häminkrystallen besteht. Vergl. §. 50.

Das Blutserum, eine mehr oder weniger gelb, gelbgrün, auch wohl röthlich gefärbte Flüssigkeit von meist schwach alkalischer Reaction gerinnt beim Kochen wegen seines Albumingehalts wie das Blut, nur dass hier das Coagulum nicht roth, sondern gelblich bis grauweiss erscheint. Es wird durch Weingeist, Mineralsäuren, Metallsalze ganz ebenso, wie das Blut selbst, gefällt. Bringt man Blutserum in kochendes Wasser während man gleichzeitig durch ein paar Tröpfchen Essigsäure die alkalische Reaction wegnimmt, so gerinnt das Albumin in grobflockigen, leicht filtrirbaren Massen, und das Filtrat ist vollkommen klar.

Wird Blutserum stark mit Wasser verdünnt, so trübt es sich, und leitet man einen raschen Strom von Kohlensäure ein, so scheidet sich Paraglobulin als weisser, leichter, flockiger Niederschlag aus; fügt man zu dem Filtrate dieses Niederschlages eine Spur Essigsäure, so findet abermals die Abscheidung eines weissen, pulverförmigen Körpers: des Natronalbuminats, statt.

Das Blutplasma: Blut *minus* Blutkörperchen, oder Serum *plus* Fibrin, kann aus solchem Blute gewonnen werden, dessen Blutkörperchen sich eher sedimentiren, als die Ausscheidung des Fibrins beginnt. Solches Blut ist namentlich Pferdeblut. Das Pferdeblutplasma bleibt bei 0° lange flüssig, über 0° aber gerinnt es in Folge der Ausscheidung des Fibrins sehr bald.

§. 188.

Abnorme Bestandtheile des Blutes.

Als solche führen wir auf:

Flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure), Gallensäuren, Gallenpigmente, Sarkin, Glutin, Milchsäure, Leucin und Tyrosin, und kohlensaures Ammoniak.

Als zufällige Bestandtheile lassen sich im Blute alle jene von aussen in den Organismus gelangenden Stoffe nachweisen, die in das Blut resorbirt, und dort nicht sofort weiter verändert, oder verbrannt werden, namentlich die Metallgifte, die Alkaloide und die Blausäure. Endlich gehört hierher auch noch das Kohlenoxyd (bei Kohlendunstvergiftungen).

§. 189.

Chemische Untersuchung des Blutes.

Eine chemische Untersuchung des Blutes kann sich verschiedene Aufgaben stellen. Entweder beabsichtigt man dabei das nähere Studium noch nicht genügend erforschter Verhältnisse, — die qualitative Ausmittelung und Isolirung der Bestandtheile des Blutes, die Aufsuchung ungewöhnlicher, im Blute in der Regel nicht vorkommender, oder noch nicht in selbem nachgewiesener Stoffe; oder man will das Gewichtsverhältniss kennen lernen, in welchem die wichtigeren, und durch Wägung bestimmbaren Bestandtheile des Blutes vorhanden sind. Im ersten Falle führt man eine qualitative, im zweiten eine quantitative Analyse des Blutes aus.

§. 190.

Qualitative Analyse des Blutes.

Insofern sich die qualitative Analyse auf die Darstellung und Ausmittelung der im normalen und pathologisch-veränderten Blute vorkommenden Bestandtheile bezieht, ist dazu im I. Theile dieses Werkes bei den betreffenden Stoffen meist schon die nöthige Anleitung gegeben.

Hier geben wir nur die zweckdienlichsten Methoden zum Nachweise nachstehender, im Blute meist nur in sehr geringer Menge vorkommender Verbindungen.

1. *Nachweis des Harnstoffs.*

Man benutzt dazu am besten das Blutserum, welches man durch freiwillige Gerinnung einer möglichst grossen Blutportion, und Abgiessen des sich abscheidenden Serums vom Blutkuchen erhält. Man versetzt es mit dem 3- bis 4fachen Volumen höchst rectificirten Weingeiste, lässt mehrere Stunden stehen, filtrirt dann, verdunstet das Filtrat im Wasserbade bis nahe zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol völlig aus, filtrirt, verdunstet das Filtrat abermals im Wasserbade, löst den Rückstand in wenig Wasser, filtrirt, fällt die vorhandenen Phosphate durch Barytwasser aus, entfernt den überschüssigen Baryt durch einen Kohlensäurestrom, filtrirt abermals, verdunstet bis zur Syrupsconsistenz, stellt die den Rückstand enthaltende Schale auf Schnee oder möglichst kaltes Wasser, setzt einige Tropfen reine concentrirte Salpetersäure hinzu, und lässt einige Zeit stehen. Den auskrystallisirenden salpetersauren Harnstoff studirt man nach §. 106 mikroskopisch, mikrochemisch und chemisch.

2. *Nachweis der Harnsäure.*

Auch hier dient am besten das Blutserum einer möglichst grossen Blutmenge zum Nachweise: man scheidet das Albumin durch Aufkochen des mit dem 2- bis 3fachen Volumen Wasser verdünnten Blutserums, und Zusatz einiger Tröpfchen Essigsäure ab, colirt durch ein leinenes Tuch, dampft die Colatur im Wasserbade zur Trockne ein, kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus und filtrirt kochendheiss. Die vereinigten Filtrate werden bis auf ein sehr kleines Volumen verdunstet und dann, mit starker Essigsäure versetzt, einige Tage stehen gelassen. Die nach Verlauf dieser Zeit ausgeschiedenen Harnsäurekrystalle werden mikroskopisch und chemisch näher geprüft. Vergl. §. 93 (Hoppe-Seyler).

Oder:

Defibrinirtes Blut wird mit Wasser verdünnt, dann unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und filtrirt. Nach mässiger Concentration des Filtrats auf dem Wasserbade, fällt man mit Barytwasser und fällt den überschüssigen Baryt durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure genau aus. Die abfiltrirte, klare Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen concentrirt, und dann mit absolutem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag von harnsaurem Alkali, in verdünnte Salzsäure eingetragen, löst sich auf, nach einigem Stehen aber scheidet sich Harnsäure in schönen Krystallen ab (G. Meissner).

Im Blute *Arthritischer* will Gorrod Harnsäure nach folgendem Verfahren nachgewiesen haben:

4 bis 8 Gramm Serum werden in ein flaches Glas von etwa 8 Centim. Durchmesser und 8 Millimeter Tiefe gegossen, auf je 4 Gramm Blut 6 Tropfen mässig concentrirte Essigsäure zugesetzt und wohl gemischt. Man legt dann einen zolllangen leinenen Faden in die Flüssigkeit, und taucht ihn mittelst eines Stäbchens in dieselbe unter. Man lässt an einem mässig warmen Orte stehen, bis das Serum nahezu verdunstet ist. Die Harnsäure hat sich dann an dem Faden in Krystallen ausgeschieden, und kann mikroskopisch und chemisch näher geprüft werden.

3. *Nachweis des Kreatins und Kreatinins.*

Man entfernt aus Blutserum die Albuminate durch Kochen, unter Zufügung einiger Tropfen Essigsäure, wie unter 2. angegeben, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig aus, filtrirt abermals, entbleit das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas und verfährt weiter nach §§. 112 und 113.

4. *Nachweis des Traubenzuckers.*

Blutserum oder defibrinirtes Blut wird mit dem vierfachen Volumen Alkohol von 90° vermischt, der Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt, abermals filtrirt, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Weingeist extrahirt, vom Unlöslichen abfiltrirt,

abermals im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in warmem Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung auf Traubenzucker nach §. 64, II, S. 133, geprüft.

5. *Nachweis der anorganischen Salze des Blutes.*

Dieselben können nur in der Blutasche nachgewiesen werden. Man verfährt dabei wie beim Nachweise der anorganischen Salze des Harns, §. 139 k.

6. *Nachweis der Gallensäuren.*

Man benutzt dazu zweckmässig das Blutserum, entfernt daraus die Albuminate durch Kochen, und verfährt mit dem Filtrate nach §. 103. 2., S. 200.

7. *Nachweis der Gallenpigmente.*

Dieselben finden sich bei Icterus gewöhnlich im Blute; ist ihre Menge nicht zu gering, so zeigt das nach der Gerinnung des Faserstoffs sich abscheidende Serum eine mehr oder weniger ausgesprochene hochgelbe auch wohl grünlich-gelbe Färbung.

Setzt man zu solchem Serum Salpetersäure, so zeigt das sich ausscheidende Albumin eine blaugrüne Färbung, zuweilen aber auch die Farbenübergänge in Roth und Gelb. Auch die Huppert'sche Methode, vergleiche §. 124. 5., S. 236, kann zum Nachweise des Gallenpigments im Blute dienen.

8. *Nachweis der Milchsäure.*

Man benutzt dazu zweckmässig das Serum und verfährt im Uebrigen nach §. 87, S. 167.

9. *Nachweis des Leucins und Tyrosins.*

Diese Körper werden im Blute vorzugsweise bei acuter Leberatrophie aufgefunden. Zu ihrem Nachweise verfährt man folgendermaassen: Defibrinirtes Blut, oder auch wohl Blutserum wird durch Eintragen in kochendes Wasser von Albumin befreit, vom Coagulum abfiltrirt, das Filtrat sammt Waschwasser etwa auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens eingeengt, dann mit Bleiessig gefällt, filtrirt, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit, abermals filtrirt und durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. War Tyrosin vorhanden, so scheidet sich dies zuerst meist in sternförmig gruppirten, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Kryställchen aus. Dieselben werden nach §. 114 mikroskopisch und chemisch näher geprüft. Die Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen, oder bei weiterer Concentration Leucin in Krystallwarzen, oder als einen körnigen Absatz aus, dessen mikroskopische und chemische Charaktere nach §. 115 zu studiren sind.

10. *Nachweis des Ammoniaks.*

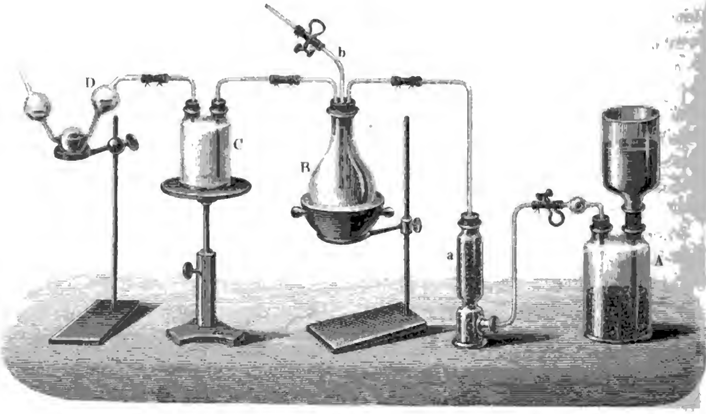
Zum Nachweise des Ammoniaks sind nachstehende Methoden vorzüglich geeignet.

1. Man lässt das Blut, oder die seröse Flüssigkeit, direct in eine Glasdose fliessen, und verfährt übrigens nach Brücke genau so, wie §. 140, S. 260, unter 1. angegeben.

2. Man benutzt den von Kühne und Strauch angegebenen Apparat, Fig. 54.

Der Kolben *B* dient zur Aufnahme der auf Ammoniak zu prüfenden Flüssigkeit. *A* ist ein Wasserstoffentwickelungsapparat, *a* ein Trocken-

Fig. 54.



apparat, der mit durch Schwefelsäure angefeuchteten Glasperlen, oder ebenso behandelten Bimssteinstücken gefüllt wird. Diese Röhre *a* ist einerseits mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat, andererseits mit dem Kolben *B* luftdicht verbunden, der einen dreifach durchbohrten Stopfen trägt. Die eine Bohrung nimmt eine mit dem Trockenrohre verbundene unter das Niveau der Flüssigkeit tauchende Schenkelröhre auf, durch die zweite Bohrung geht eine ebenfalls in der Flüssigkeit untertauchende Glasröhre *b*, die nach aussen in einen kurzen, durch eine Kautschukklemme zu schliessenden Schenkel übergeht. Die dritte Bohrung nimmt eine Schenkelröhre auf, deren eines Ende nur oben etwas unter den Kork herabreicht, während der andere, längere Schenkel bis nahe auf den Boden der Wulf'schen Flasche *C* herabgeht, und derselben ebenfalls luftdicht eingefügt ist. Diese Flasche dient dazu, den Schaum aus dem Blute etc. aufzunehmen, der etwa durch den Gasstrom aus dieser leicht schäumenden Flüssigkeit mit übergerissen werden könnte. Die andere Tubulatur ist durch eine Schenkelröhre, sowie es aus der Zeichnung ohne Weiteres ver-

ständlich ist, mit dem Apparate D luftdicht verbunden, welcher eine alkalische Auflösung von Jodkalium-Jodquecksilber (Nessler's Reagens), vergl. §. 14, S. 52, enthält.

Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so verschliesst man zunächst die Röhre b mit Kautschukschlauch und Quetschhahn, fügt alle Theile luftdicht aneinander mit Ausnahme der Röhre D, und entwickelt Wasserstoffgas A (aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner Schwefelsäure). Ist Alles mit Wasserstoffgas gefüllt, so lässt man, nachdem an C der Apparat mit dem Nessler'schen Reagens angefügt ist, die auf Ammoniak zu prüfende Flüssigkeit, z. B. Blut gleich aus der Ader direct durch die Röhre b in den Kolben B einfliessen, schliesst b wieder durch die Kautschukklemme, und lässt nun einen anhaltenden Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Das in der Flüssigkeit, dem Blute etc. enthaltene freie Ammoniak wird durch den Wasserstoffstrom daraus verdrängt und gelangt in den Apparat D, in welcher das Nessler'sche Reagens sich befindet. Bei nicht zu geringem Ammoniakgehalt zeigt sich darin ein bläulicher Niederschlag, bei der geringsten Spur noch röthlich-gelbe Färbung.

Tritt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur auch bei längerem Durchleiten des Gases nicht ein, so erwärmt man den Kolben allmählich auf 60 bis 70° C.

11. *Nachweis des Kohlenoxydes im Blute.*

Nach Kohlenoxydvergiftungen lässt sich das Kohlenoxyd im Blute, wenn dasselbe möglichst rasch in Arbeit genommen wird, durch sein spectralanalytisches Verhalten und durch die Farbenveränderung erkennen, welche es durch mässig concentrirte Natronlauge erleidet.

1. Versetzt man kohlenoxydhaltiges Blut mit mässig concentrirter Natronlauge im Ueberschuss, so nimmt dasselbe eine hell-zinnoberrothe Färbung an, während gewöhnliches Blut, ebenso behandelt, sich sogleich in eine schwarzbraune, schmierige Masse verwandelt.

2. Bringt man hinreichend mit Wasser verdünntes, kohlenoxydhaltiges Blut vor den Spalt des Spectralapparats, wobei man genau so verfährt, wie §. 12 angegeben, so erhält man zwei Absorptionsstreifen, welche denjenigen des Oxyhämoglobins ausserordentlich ähnlich sind, nur ist der Absorptionsstreifen α (im Gelb, nach rechts der Linie D) etwas nach der Linie E hin verschoben. Behandelt man solches Blut mit reducirenden Agentien, wie Zinnoxydul, Schwefelammonium (vergl. §. 49, S. 107), so verschwinden diese Absorptionsstreifen auch nicht nach mehreren Tagen, und ebenso wenig zeigt sich der Absorptionsstreifen γ des reducirten Hämoglobins (vergl. Spectraltafel II.), während die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins, bei der Behandlung mit den obengenannten Reductionsmitteln, sehr rasch verschwinden und dafür der diffuse Streifen γ auftritt.

§. 191.

Quantitative Analyse des Blutes.

a. Analyse des Gesammtblutes.

Mehrere für die quantitative Analyse des Blutes früher vielfach in Anwendung gezogene Methoden, wie jene von Scherer, Becquerel und Rodier, Figuier und Dumas, fussen zum Theil auf Voraussetzungen, welche sich bei der rasch fortschreitenden Entwickelung der Wissenschaft theilweise als unrichtig erwiesen haben. Bezüglich der Bestimmung des wichtigsten Blutbestandtheiles, nämlich der Blutkörperchen oder richtiger des Hämoglobins, gilt dieses auch von der sonst vollkommensten Methode, jener von C. Schmidt. Wir geben daher in den nächstfolgenden Paragraphen nur diejenigen Methoden der quantitativen Bestimmung der wichtigeren Blutbestandtheile, welche nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft als die genauesten anerkannt sind, und welche namentlich für physiologische und pathologische Zwecke als die geeignetsten erscheinen. Auf das menschliche Blut und auf das Blut der höheren Säugethiere ist dabei vorzugsweise Rücksicht genommen.

Die Blutanalyse zerfällt in die Analyse des Gesammtblutes und in jene des Blutserums. Um zu beiden Analysen das nöthige Material zu haben, ist es zweckmässig, von dem zu analysirenden Blute unmittelbar nach seiner Entleerung aus der Ader, eine Parthie zur Abscheidung des Fibrins zu schlagen, eine andere aber der freiwilligen Gerinnung zu überlassen. Man verfährt dabei genau so, wie im folgenden Paragraphen genau angegeben ist.

§. 192.

1. Bestimmung des Faserstoffs.

α. Nach Becquerel und Rodier.

Eine Parthie Blut, etwa 30 bis 40 Grm., wird in einem schmalen, hochwandigen Cylindergläschen aufgefangen, dessen Gewicht sammt jenem eines dazu gehörigen, passenden Glasstabes vorher genau bestimmt wurde. Mittelst dieses Glasstabes wird das Blut unmittelbar nach dem Einfliessen so lange gequirlt, bis sich der Faserstoff vollkommen in faserigen oder klumpigen Massen abgeschieden hat, was gewöhnlich 5 bis 10 Minuten in Anspruch nimmt. Man lässt das Gläschen mit einer Glasplatte bedeckt so lange stehen, bis das Blut die Temperatur der Luft angenommen hat, bringt dasselbe dann, natürlich sammt dem Glasstabe, auf die Wage und bestimmt das Gewicht. Wird von diesem das bereits bekannte des Gla-

ses mit Glasstab abgezogen, so erhält man das Gewicht des zur Faserstoffbestimmung verwendeten Blutes. Nun spannt man über einen Glascylinder oder über ein Becherglas einen reinen Lappen starker, aber nicht zu grober Leinwand und bringt Blut sammt abgeschiedenem Faserstoff darauf; das defibrinirte Blut läuft ab, während der Faserstoff auf der Leinwand zurückbleibt. Nachdem alles Blut abgelaufen ist, fasst man die vier Enden des Leinwandläppchens zusammen, bildet dadurch ein Säckchen, bindet dieses oberhalb des Faserstoffs und mit der Vorsicht, dass nichts von letzterem eingeschnürt wird, mittelst starken, mehrfach herumgewundenen Bindfadens fest zu, legt es in Wasser und knetet es unter Wasser so lange durch vorsichtiges Drücken zwischen den Fingern, und häufiger Erneuerung des Wassers aus, bis das Wasser sich nicht mehr röthlich färbt. Man öffnet hierauf das Säckchen, breitet den Lappen auf einer reinen Unterlage aus, bringt zunächst die Hauptmasse des nun ganz weissen, oder höchstens schwach röthlichen Faserstoffs auf ein vorher genau gewogenes Uhrglas, und sodann, mittelst einer reinen Pincette und mit Zuhülfenahme einer Loupe, die auf der Leinwand hier und da noch zerstreuten Partikelchen. Faserstoff sammt Uhrglas wird nun im Luftbade bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, und giebt gewogen nach Abzug des Uhrglases das Gewicht des Faserstoffs für die verwendete Menge Blut.

b. Nach Hoppe-Seyler.

Zum Auffangen und Quirlen des Blutes dient ein kleines Becherglas, welches durch eine mit einer Ansatzröhre versehene Kautschukkappe geschlossen werden kann. Durch die Ansatzröhre ist der Stiel eines ruderförmigen Fischbeinstäbchens so gesteckt, dass dessen unterer, breiterer Theil fast den Boden des Becherglases berührt, wenn die Kautschukkappe übergezogen ist.

Der ganze, gut getrocknete Apparat wird vorher gewogen. Nachdem die Kautschukkappe abgezogen ist, fängt man im Becherglase 30 bis 40 CC. des zu untersuchenden Blutes unmittelbar aus der Ader auf, zieht die Kautschukkappe wieder über, und quirlt das Blut durch Hin- und Herbewegen des Fischbeinstäbchens etwa 10 Minuten. Man lässt völlig erkalten, wägt und erfährt so das Gewicht des Apparates *plus* dem Gewichte des zur Bestimmung dienenden Blutes; durch die Kautschukkappe wird einem Verluste durch Wasserverdunstung vorgebeugt.

Man entfernt hierauf die Kautschukkappe, füllt das Becherglas fast ganz mit destillirtem Wasser voll, rührt stark um, lässt den Faserstoff sich absetzen, giesst die darüber stehende, klare Flüssigkeit in ein anderes Becherglas ab, und giesst eine neue Portion Wasser, der einige Tropfen Kochsalzlösung zugefügt sind, auf. Man rührt um und filtrirt durch ein kleines bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter. Faserstofftheilchen, die noch am Fischbeinstäbchen haften sollten, entfernt man leicht mit einer reinen Pincette, und vereinigt sie mit der Hauptmasse auf dem Filter. Den Faserstoff auf dem Filter wäscht man mit reinem Wasser so

lange aus (am besten unter Anwendung der Wasserluftpumpe, oder des Zweiflaschenapparats), bis die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos und das Fibrin selbst höchstens hellrosa gefärbt erscheint. Dann wäscht man dasselbe noch zwei bis drei Mal mit siedendem Alkohol aus, und trocknet Filter sammt Faserstoff im Filtertrockenapparate (Fig. 18) bei 110° C. bis 120° C. im Luftbade bis zum constanten Gewichte.

§. 193.

2. Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze.

Man verwendet dazu das bei der Faserstoffbestimmung nach §. 192 a. ablaufende defibrinirte Blut.

3 bis 4 Grm. desselben werden in einem vorher genau gewogenen, weiten Porzellanglühschälchen genau abgewogen, und zwar so rasch wie möglich, und darauf im Wasserbade, bis der Rückstand fest geworden, eingedampft. Man bringt nun Schälchen mit Rückstand in ein Luftbad, und trocknet bei einer Temperatur von 110° C. so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

Das Gewicht des Schälchens vom Gewichte des Schälchens plus Blutrückstand abgezogen, ergiebt das Gewicht des Rückstandes der in Arbeit genommenen Gewichtsmenge defibrinirten Blutes. Um daher den Gesammtrückstand des Blutes zu finden, addirt man jenem auf 1000 Gewthle. Blut *minus* Faserstoff berechneten Rückstande das auf 1000 Gewthle. Blut berechnete Gewicht des nach §. 192 a. oder b. bestimmten Faserstoffs hinzu.

Zieht man nun diesen auf 1000 oder 100 Gewthle. Blut berechneten Gesammtrückstand von 1000 resp. 100 ab, so erhält man als Differenz die Gewichtsmenge des Wassers in 1000 oder 100 Gewthln. Blut.

Zur Bestimmung der feuerbeständigen anorganischen Salze wird der Rückstand im Porzellanglühschälchen über einer kleinen Gas- oder Weingeistflamme vorsichtig, um Uebersteigen der sich aufblähenden Masse zu verhüten, verkohlt, dann so lange bei dunkler Rothgluth erhalten, bis alle Kohle verbrannt resp. die Asche rein braunroth geworden ist. Man lässt hierauf erkalten und wägt. Nach Abzug des bekannten Gewichtes des Schälchens erhält man jenes der anorganischen Salze für die in Arbeit genommene Menge Blut.

Diese Methode, die Blutasche zu bestimmen, ist für manche praktische Zwecke wohl brauchbar, aber keineswegs genau, ausserdem auch ziemlich zeitraubend. Die Genauigkeit wird wesentlich dadurch beeinträchtigt, dass die leicht schmelzenden Salze Kohle einhüllen, und ihre vollständige Verbrennung dadurch sehr erschweren. Auch erleidet man dabei durch Reduction der Phosphate und Sulfate, sowie durch Verflüchtigung von Chlormetallen, namentlich wenn die Temperatur zu hoch steigt, leicht Verlust.

Genauere Resultate erhält man, wenn man das Blut in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft und im Uebrigen genau so verfährt, wie unter Harn §. 152, S. 289, angegeben.

Beispiel der Berechnung des Faserstoffs, des festen Rückstandes, des Wassers und der anorganischen Salze.

1. Bestimmung des Faserstoffs.

Cylinderglas mit Glasstab und Blut	69,575
Davon ab Cylinderglas mit Glasstab	32,645
	36,930 Blut.
Der getrocknete Faserstoff mit Uhrglas wog .	4,130
Davon ab Uhrglas	4,045
	0,085 Faserstoff.

$$\frac{0{,}085\ .\ 1000}{36{,}93} = 2{,}30 \text{ Faserstoff in 1000 Thln. Blut.}$$

2. Bestimmung des festen Rückstandes, des Wassers und der anorganischen Salze.

Porzellanschälchen mit defibrinirtem Blute .	16,277
Schälchen	13,289
	2,988 defibr. Blut.
Schälchen mit getrocknetem Rückstande . .	13,930
Schälchen	13,289
	0,641 Rückstand.

$$\frac{0{,}641\ (1000 - 2{,}3)}{2{,}988} = 214{,}03 \text{ Rückstand in 1000 Thln. Blut.}$$

(Oder: $\frac{0{,}641 \times 1000}{2{,}988}$ = 214,52 Thln. Rückstand in 1000 Thln. defibrinirten Blutes.)

Es ist aber der Gesammtrückstand des Blutes zu finden, also diesem Rückstande die gefundene Menge Faserstoff hinzuzuaddiren. Daher in unserem Falle:

$$214{,}03 + 2{,}30 = 216{,}3 \text{ Thle. Gesammtrückstand in 1000 Thln. Blut.}$$

Das Wasser des gesammten Blutes beträgt demnach:

$$1000 - 216{,}33 = 783{,}67 \text{ für 1000 Thle. des Gesammtblutes.}$$

Schälchen mit Blutasche wog	13,321 Grm.
Schälchen	13,289 „
	0,032 Grm. anorg. Salze für 2,988 defibr. Blut.

In 1000 Gramm Gesammtblut daher

$$\frac{0{,}032\ (1000 - 2{,}3)}{2{,}988} = 10{,}62 \text{ Grm. unorganische Salze.}$$

(Oder: In 1000 Gramm defibrinirten Blutes $\frac{0{,}032 \times 1000}{2{,}988}$ = 10,71 Grm. anorganische Salze.)

§. 194.

3. Bestimmung des Hämoglobins.

a. Aus dem Eisengehalte des Blutes.

Diese Methode fusst darauf, dass der Eisengehalt des Hämoglobins genau gekannt ist, das im Blute enthaltene Eisen aber ausschliesslich dem Hämoglobin angehört. Ermittelt man daher den Eisengehalt des Blutes, so kann man daraus durch eine einfache Rechnung den Gehalt des letzteren an Hämoglobin finden.

Da das krystallisirte bei 100° C. getrocknete Hämoglobin 0,42 Procent Eisen enthält, so ist, wenn *m* das gefundene metallische Eisen in Procenten bedeutet, der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin

$$\frac{100\,m}{0,42}.$$

Die Bestimmung zerfällt in: a. die Veraschung des Blutes, b. die Bereitung einer alles Eisen enthaltenden Lösung, c. die Reduction des darin als Chlorid enthaltenen Eisens zu Chlorür, und d. die Bestimmung des Eisens auf maassanalytischem Wege mittelst einer titrirten Chamäleonlösung.

Erfordernisse.

1. Eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali (frei von mangansaurem Kali) zweckmässig so gestellt, dass 10 CC. derselben 0,04 Grm. metallisches Eisen anzeigen. Die Bereitung der Lösung siehe im Anhange.
2. Eine Gay-Lussac'sche Bürette (Fig. 24) oder eine Geissler'sche Bürette mit Glashahnverschluss, auf der noch $^1/_{10}$ CC. abgelesen, oder mindestens abgeschätzt werden kann.
3. Eine Platinschale von 200 bis 250 CC. Capicität.

Ausführung.

a. Veraschung des Blutes.

Mindestens 100 Grm. Blut werden in einer Platinschale dergestalt zur Trockne gebracht, dass man die das Blut enthaltende Platinschale auf das für gewöhnlich zum Wasserbade benutzte kupferne Kesselchen, Fig. 6, setzt, welches aber in diesem Falle als Luftbad dient, und durch eine darunter gestellte Gas- oder Weingeistlampe erhitzt wird. Das Eintrocknen geht hier ziemlich rasch, und ohne allen Verlust durch Aufspritzen von statten. Ist der Rückstand völlig trocken und spröde geworden, so erhitzt man die Platinschale über der freien Lampe sehr vorsichtig allmählich bis zur dunkeln Rothgluth, wobei namentlich dahin zu sehen ist, dass nicht durch zu rasches und starkes Erhitzen die anfänglich sich aufblähende Masse übersteigt, und erhält sie bei dieser Temperatur so lange, bis der grösste Theil der Kohle verbrannt ist, und der Rückstand eine braune Farbe anzunehmen beginnt. Für 100 Grm. Blut wird 2- bis 3-stündiges Erhitzen dazu ausreichen.

b. Bereitung der Lösung.

Man lässt etwas erkalten, giesst auf die Kohle 10 bis 20 CC. einer, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnten Salzsäure, erwärmt bis zum beginnenden Blasenwerfen, giesst 30 CC. destillirtes Wasser nach, entfernt vom Feuer, lässt absetzen, und bringt mittelst einer Pipette die klare, über der Kohle stehende Lösung auf ein kleines Filterchen von schwedischem Filtrirpapier, mittelst welcher man sie in einen langhalsigen Kolben filtrirt. Die rückständige Kohle trocknet man im Luftbade, erhitzt sie wieder etwa $^1/_4$ Stunde bis zur dunkeln Rothgluth, wobei abermals ein guter Theil der Kohle verbrennt, lässt erkalten, giesst wieder 10 bis 12 CC. verdünnte Salzsäure auf, erwärmt, fügt 30 CC. Wasser zu, bringt die Lösung mit der Pipette auf das Filterchen, trocknet und glüht die rückständige Kohle, und fährt damit so lange fort, bis alle Kohle verbrannt, und alle Asche in Lösung gegangen ist. Bei Anwendung von 100 Grm. Blut wird man durch höchstens viermaliges Auslaugen zum Ziele kommen. Nun erübrigt noch, das Filterchen selbst sammt den darauf befindlichen Kohleflöckchen in der Platinschale zu verbrennen, was in wenig Minuten beendigt ist. Man laugt diesen letzten Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus, und vereinigt die erhaltene Lösung direct mit der übrigen.

In dem Kolben hat man nun eine etwa 180 bis 200 CC. betragende klare, rein gelbe Lösung, in welcher alles Eisen des Blutes als Chlorid enthalten ist.

Um nun dieses Eisen maassanalytisch mittelst übermangansaurem Kali bestimmen zu können, muss es in Chlorür verwandelt werden. Dies geschieht in nachstehender Weise:

c. Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür.

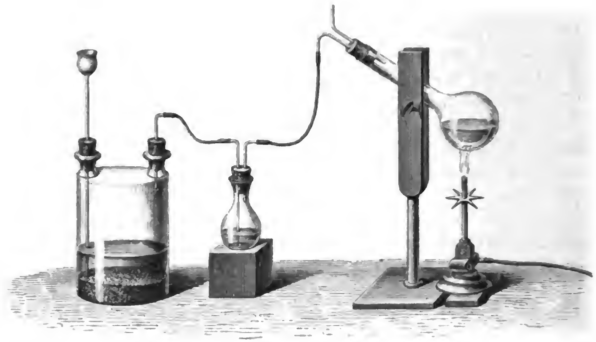
Man bringt in den Kolben am besten feingepulvertes, metallisches Zink, hierauf noch einige Cubikcentimeter verdünnte Salzsäure, und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen luftdicht auf, dessen eine Bohrung mittelst einer Glasröhre und eines Gummischlauchs mit einem Kohlensäureapparate in Verbindung gesetzt ist, während die andere Bohrung eine kurze, an beiden Enden offene Glasröhre aufnimmt, die dazu dient, die entwickelten Gase entweichen zu lassen. Den Kolben spannt man in schiefer Lage in einen Halter, und erwärmt ihn mittelst einer Lampe, während man einen Strom gewaschenen Kohlensäuregases durchleitet. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 55 (a. f. S.).

Alsbald beginnt die Wasserstoffentwickelung, und die Farbe der Lösung wird blasser. Sobald die Lösung vollständig entfärbt, und demnach alles Eisenchlorid in Eisenchlorür übergegangen ist, lässt man im Kohlensäurestrome völlig erkalten, giesst den Inhalt des Kolbens in eine $^1/_2$ Literflasche, wobei man Sorge trägt, das ungelöste Zink zurückzubehalten, spült noch ein paar Mal den Kolben mit destillirtem, ausgekältetem Wasser nach, und bringt die Eisenchlorürlösung zum Volumen von $^1/_2$ Liter.

d. Maassanalytische Bestimmung des Eisens.

Die volumetrische Bestimmung des Eisens in einer Lösung, in welcher dasselbe als Oxydul oder als Chlorür enthalten ist, durch übermangansaures Kali beruht darauf, dass Uebermangansäure sich mit Eisenoxydul

Fig. 55.



(oder Eisenchlorür) bei Gegenwart von freier Säure in Manganoxydul (resp. Manganchlorür) und Eisenoxyd (resp. Eisenchlorür) zerlegt nach folgender Gleichung:

$$Mn_2O_7 + 10\,FeO = 2MnO + 5\,(Fe_2O_3)$$

oder:

$$Mn_2O_7 + 10\,FeCl + 7\,HCl = 2\,MnCl + 5\,(Fe_2Cl_3) + 7\,HO.$$

In einer sauren Auflösung von Eisenoxydul oder Eisenchlorür verschwindet daher die Farbe einer zugesetzten Lösung von übermangansaurem Kali (Chamäleonlösung) so lange, wie noch Oxydul oder Chlorür vorhanden ist. Jeder weiter zugesetzte Tropfen der Chamäleonlösung bringt eine deutliche blassrosa Färbung der Lösung hervor, die bei einiger Uebung leicht und sicher zu erkennen ist. Weiss man nun, wie viel Eisen durch eine gegebene Anzahl Cubikcentimeter der titrirten Chamäleonlösung angezeigt wird, so kann man aus den, bis zur röthlichen Färbung verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung den Gehalt der Lösung an Eisen durch die einfachste Rechnung finden.

Gesetzt, die Anzahl der Cubikcentimeter der Chamäleonlösung, welche einer Lösung von Eisenoxydul oder Eisenchlorür, die 0,025 Grm. metallisches Eisen enthält, bis zur eben sichtbaren blassröthlichen Färbung zuzusetzen wäre, betrüge 6,5 CC., so wären in einer Eisenlösung von unbekanntem Gehalte für je 6,5 CC. Chamäleonlösung 0,025 Grm. metallisches Eisen

enthalten. Ein Verbrauch von 13,2 CC. Chamäleonlösung würde daher $\frac{0,025 \cdot 13,2}{6,5} = 0,0508$ Grm. Eisen anzeigen.

Die Ausführung der Eisenbestimmung in unserem Falle geschieht wie folgt: Von der auf vorbeschriebene Weise aus 100 Gramm Blut gewonnenen und genau bis zum Volumen von 500 CC. ($^1/_2$ Liter) gebrachten Eisenchlorürlösung hebt man mittelst einer Pipette zunächst etwa 25 CC. heraus, bringt sie in ein Becherglas, und setzt Chamäleonlösung hinzu. Nimmt dabei die Flüssigkeit eine braune Farbe an und wird trübe, so fehlt es an freier Säure und es müssen dem Reste der Lösung vor dem Titriren noch einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden; ist ersteres aber nicht der Fall, so kann die Bestimmung sofort vorgenommen werden. Man bringt dann genau gemessen 250 CC. der Lösung in ein Becherglas, welches man auf einen Bogen weisses Papier gestellt hat, füllt die Bürette mit der titrirten Chamäleonlösung bis zum Nullpunkte an, und lässt nun Chamäleonlösung tropfenweise hinzufliessen. Jeder Tropfen bringt eine vorübergehend rothe Färbung in der Eisenlösung hervor, die aber beim Umrühren augenblicklich verschwindet; sobald die Färbung anfängt langsamer zu verschwinden, tröpfelt man sehr vorsichtig zu, bis auch nach dem Umrühren die ganze Flüssigkeit eine blassrosa Färbung deutlich wahrnehmen lässt. Dann ist der Versuch beendigt. Bei längerem Stehen verschwindet nämlich die Rosafärbung immer wieder, aber nicht in Folge der Oxydation von Eisenoxydul, sondern in Folge der Zersetzung der freien Uebermangansäure. Man liest die verbrauchten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung genau ab, und erfährt daraus die Menge des Eisens für 250 CC. der Lösung; berechnet man diesen Theil aufs Ganze, d. h. auf 500 CC., so hat man die Menge des Eisens für 100 Grm, also für die überhaupt in Arbeit genommene Menge Blut.

Zur Controle verwendet man den Rest: 225 CC., zu einer zweiten, und vielleicht auch dritten Titrirung, wozu resp. 100 und 125 CC. zu verwenden sind.

Die Resultate fallen bei richtiger Ausführung sehr genau aus, allein bei Ausserachtlassung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln sind genaue Resultate nicht zu erwarten, man muss daher diese wie alle anderen empfindlichen volumetrischen Methoden erst einüben. Ganz besonders ist darauf aufmerksam zu machen, dass die Lösungen, bevor man zum Titriren schreitet, vollkommen erkaltet sein müssen *).

*) Bei der maassanalytischen Bestimmung von Eisenchlorür durch Chamäleonlösung tritt bei concentrirten Lösungen eine Nebenreaction ein, in Folge deren sich Chlor entwickelt, welches die Resultate unrichtig macht. Ich habe mich überzeugt, dass bei so verdünnten Lösungen, wie sie in obigen Versuchen erhalten werden, dieser Uebelstand nicht eintritt, und daher das umständlichere, in solchen Fällen zur Begegnung des Fehlers vorgeschlagene Verfahren von Fresenius, vergl. Anleit. zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., S. 425, und Fleischer, Kurzgefasstes Lehrbuch der Maassanalyse, Leipzig, 1867, S. 39, umgangen werden kann.

Multiplicirt man den gefundenen procentischen Eisengehalt des Blutes mit 100 und dividirt durch 0,42, so erhält man das Gewicht des Hämoglobins für 100 Thle. Blut.

Beispiel der Berechnung.

100 Grm. Blut wurden getrocknet, verkohlt, eingeäschert, die Asche in verdünnter Salzsäure aufgelöst, diese Lösung durch Zink reducirt und auf 500 CC. verdünnt.

10 CC. der Chamäleonlösung = 0,04 Grm. metallisches Eisen.

1. 350 CC. der Eisenchlorürlösung erforderten bis zur blassrosa Färbung 7,75 CC. Chamäleonlösung.

$$10 : 0{,}04 = 7{,}75 : x$$
$$x = 0{,}031 \text{ Grm. Eisen.}$$
$$350 : 0{,}031 = 500 : x$$
$$x = 0{,}0443 \text{ Grm. Eisen.}$$

2. 125 CC. der Eisenchlorürlösung verlangten bis zur blassrosa Färbung 2,75 CC. Chamäleonlösung.

$$10 : 0{,}04 = 2{,}75 : x$$
$$x = 0{,}011 \text{ Grm. Eisen.}$$
$$125 : 0{,}011 = 500 : x$$
$$x = 0{,}0440 \text{ Grm. Eisen.}$$

1. Bestimmung . . . 0,0443
2. Bestimmung . . . 0,0440

Mittel 0,04415 Grm. Eisen für 100 Thle. Blut, demnach

$$\frac{100 \cdot 0{,}04415}{0{,}42} = 10{,}51 \text{ Proc. Hämoglobin.}$$

b. Spectralanalytische Bestimmung nach ***Preyer.***

Diese Methode beruht darauf, dass concentrirte Hämoglobinlösungen in einer Flüssigkeitsschicht von gewisser Dicke, auch bei starker Beleuchtung, für alle Strahlen, mit Ausnahme der rothen, undurchgängig sind, während weniger concentrirte Lösungen in derselben Schicht neben Roth und Orange namentlich einen Theil des Grüns unabsorbirt lassen. Verdünnt man daher eine abgemessene Blutmenge vor dem Spalte des Spectralapparates so lange mit Wasser, bis im Spectrum Grün auftritt, so kann man, wenn ein- für allemal der procentische Gehalt einer Hämoglobinlösung, die gerade Grün unter genau denselben Bedingungen durchlässt, bestimmt ist, den Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin finden.

Ist k der constante, procentische Gehalt einer Hämoglobinlösung, welche unter gleichen Verhältnissen Grün durchlässt,

v das bis zum Eintritte des Grün dem Blute zugesetzte Wasservolumen in Cubikcentimetern,

b das abgemessene Blutvolumen in Cubikcentimetern,

so ist x, der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin:

$$x = \frac{k\,(v + b)}{b},$$

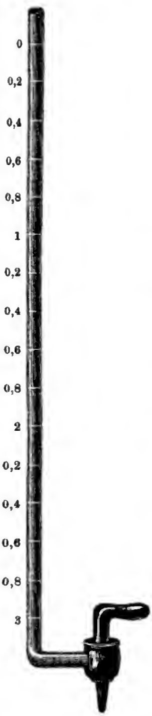
oder wenn die angewandte Blutmenge $b = 0{,}5$ CC.

$$x = k\,(1 + 2v).$$

Erfordernisse.

1. Ein Spectralapparat.
2. Eine fein graduirte, genau calibrirte, in $^1/_{10}$ CC. getheilte Bürette, Fig. 56.
3. Eine ebenso graduirte und eingetheilte Pipette.
4. Eine hell und gleichmässig brennende Petroleumlampe (constante Lichtquelle)
5. Eine Hämoglobinlösung aus feuchtem, umkrystallisirtem Hämoglobin dargestellt, welche für den bestimmten Spectralapparat, für die bestimmte Lichtquelle, ferner für eine bestimmte, unveränderliche Flüssigkeitsschicht von 1 Centimeter Dicke, und endlich für eine bestimmte, unveränderliche Entfernung von dem stets gleich grossen Spalte des Spectralapparates im Spectrum gerade Grün (zwischen den Frauenhofer'schen Linien *E* und *F* in der Nähe von *b*) auftreten lässt, so zwar, dass durch die geringste Erhöhung der Concentration der Flüssigkeit dieses Grün ausgelöscht wird, und durch die geringste Verminderung derselben der grüne Streifen an Intensität und an Breite gewinnt.

Fig. 56.



Zur Darstellung des krystallisirten Hämoglobins benutzt man am besten defibrinirtes Hundeblut und verfährt dann wie folgt:

Ausführung.

Nachdem der Spectralapparat aufgestellt ist, bringt man vor den Spalt desselben in möglichst geringer, aber jedenfalls genau gemessener Entfernung das Fig. 30 abgebildete und dort auch beschriebene Hämatinometer (mit genau 1 CC. Abstand der planparallelen Glaswände), und hinter dieses ebenfalls in genau gemessener Distanz, die Petroleumlampe mit dem geschwärzten Cylinder mit seitlichem Ausschnitt. Nachdem die Lampe angezündet ist, bringt man in das Hämatinometer etwa 1 CC. der concentrirten Hämoglobinlösung, verdunkelt das Local, wenn die Bestimmung nicht des Abends vorgenommen wird, möglichst vollständig, sieht durch das Spectroskop nach der Flamme, deren Licht, wenn die Hämoglobinlösung hinreichend concentrirt ist, vollständig ausgelöscht sein muss, und setzt nun höchst vorsichtig und tropfenweise (am besten aus der in $^1/_{100}$ CC. getheilten Pipette) zur Hämoglobinlösung unter Umrühren mit einem Glas- oder Elfenbeinstäbchen so lange Wasser, bis ausser dem sehr bald nach dem Verdünnen sichtbar werdenden Roth im Spectrum die erste Andeutung des Grün auftritt. Sodann spült man die Lösung in eine vorher genau gewogene Porzellanschale, wägt, verdunstet unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, trocknet den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewichte und wägt abermals. Man erfährt so den Gehalt der verdünnten Lösung an Hämoglobin, und berechnet selben auf 100 Theile dieser Lö-

sung. Dieser Gehalt wird bei jeder Bestimmung als constanter Factor k in Rechnung gebracht.

Soll nun der Hämoglobingehalt eines Blutes bestimmt werden, so stellt man den Spectralapparat mit Zubehör genau so auf, wie oben angegeben, wobei vor Allem dahin zu sehen ist, dass die Abstände des Hämatinometers und der Flamme genau dieselben sind, bringt in das Hämatinometer mittelst der in $^1/_{100}$ CC. getheilten Pipette eine geringe, etwa 0,5 bis 0,8 CC. betragende, sehr genau gemessene Menge des defibrinirten, aber nicht colirten, anhaltend mit atmosphärischer Luft geschüttelten frischen Blutes, und lässt nun mittelst der in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette, Fig. 56, während mit einem Glas- oder Elfenbeinstäbchen umgerührt wird, so lange destillirtes Wasser zutröpfeln, bis die Endreaction, d. h. das Auftreten von Grün im Spectrum erreicht ist. Sodann wird das verbrauchte Wasservolumen abgelesen und, wie oben angegeben, mit dem früher ein- für allemal gefundenen constanten Factor k und dem durch Messung bestimmten Blutvolumen, der Procentgehalt an Hämoglobin gefunden.

Es versteht sich, dass auch hier, wie bei der Titrirung der Hämoglobinlösung, für die Abhaltung alles fremden Lichtes Sorge getragen werden muss.

Beispiel der Berechnung.

Proc. Gehalt der Hämoglobinlösung (k constanter Factor) 0,8 Procent.
Angewandte Blutmenge 0,551 CC.
Zugesetztes Wasservolum 8,54 CC.

$$\frac{0{,}8\ (8{,}54 + 0{,}551)}{0{,}551} = 13{,}19 \text{ Procent Hämoglobin im Blute.}$$

§. 195.

4. Bestimmung der Fette und der sonstigen in Aether löslichen Bestandtheile des Blutes.

6 bis 10 Grm. defibrinirtes Blut werden in einer Porzellanschale im Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Luftbade bei 120° C. so lange getrocknet, wie er dabei noch an Gewicht abnimmt. Der, wenn vollkommen trocken, leicht zerreibliche Rückstand wird, am besten in einer Achatreibschale, fein gepulvert und das erhaltene Pulver in ein vollkommen trockenes, vorher natürlich genau tarirtes Glaskölbchen eingewogen. Nach Abzug des Gewichtes des letzteren hat man das Gewicht des Blutpulvers. Man übergiesst es mit wasserfreiem Aether, und digerirt es damit unter fleissigem Umschütteln etwa $^1/_2$ Stunde. Man lässt absetzen, giesst den Aether ab, und zwar am besten in ein steiles, gewogenes Cylindergläschen, giesst neuen Aether auf das Blutpulver, und wiederholt diese Procedur so oft, bis der Aether nichts mehr aufnimmt, d. h. bis einige Tropfen desselben, auf einem Uhrschälchen verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Die ätherischen Auszüge werden in dem Cylindergläschen bei

gelinder Wärme, am besten auf einer warmen Eisen- oder Thonplatte, verdunstet und der Rückstand als Fett etc. in Rechnung gebracht. Zur Controle kann auch das rückständige Blutpulver auf ein bei 120° C. getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, und sammt dem Filter im Luftbade bei 120° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet werden. Das nach Abzug des Filters erhaltene Gewicht des mit Aether erschöpften Blutpulvers von dem Gewichte des ursprünglich verwendeten Blutpulvers abgezogen, giebt ebenfalls die Gewichtsmenge des Fettes.

Beispiel der Berechnung.

Das getrocknete Blutpulver sammt Kölbchen wog	16,422 Grm.
Kölbchen	12,423 „
	3,999 Blutpulver.
Das Cylindergläschen mit Aetherrückstand wog	26,510 Grm.
Cylindergläschen	26,505 „
	0,005 Grm. Fett etc.

Um das Fett auf das defibrinirte Gesammtblut berechnen zu können, muss das Gewicht der festen Stoffe bekannt sein. Beträgt dasselbe in unserem Falle 214,52 für 1000 Thle. defibrinirtes Blut (vergl. S. 348), so hat man den Ansatz:

$3,999 : 0,005 = 214,52 : x$

$x = 0,268$ Fett für 1000 Thle. defibrinirten Blutes.

§. 196.

Trennung der anorganischen Salze des Blutes.

Wo es physiologisches oder pathologisches Interesse erheischt, die anorganischen Salze des Blutes weiter zu trennen, verfährt man wie folgt:

Man verdampft eine gewogene Menge defibrinirten Blutes, wenigstens 20 bis 30 Grm., zur Trockne, pulvert den Rückstand, und bringt ihn in einen gewogenen Porzellan- oder Platintiegel; er wird nun in selbem bei mässiger Hitze verbrannt. Ohne durch zu heftige Hitze eine vollständige Verbrennung der Kohle zu versuchen, wodurch sich einzelne Aschenbestandtheile: die Chlorverbindungen zum Theil, oder auch ganz verflüchtigen könnten, pulvert man die Blutkohle, erhält sie dann noch einige Zeit bei mässiger Rothglühhitze und wägt. Das bekannte Gewicht des Tiegels vom Gesammtgewichte abgezogen, ergiebt die Menge der Aschenbestandtheile *plus* der noch unverbrannten Kohle.

a. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Salze.
(Phosphate und Eisenoxyd.)

Man behandelt die erhaltene Kohle mit heissem Wasser, lässt absetzen, bringt die wässerige Lösung mittelst einer Pipette, wie in §. 194, S. 350 genau angegeben, auf ein kleines Filterchen von aschenfreiem, schwedischem Filtrirpapier, und lässt das Filtrat in ein Becherglas abfliessen. Man giesst auf die im Tiegel rückständige Kohle abermals heisses Wasser, lässt ab-

setzen etc. und wiederholt diese Procedur so lange, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrats, auf Platinblech verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Die im Tiegel rückständige Kohle, sammt dem Filterchen und den darin befindlichen Kohlenflöckchen, erhitzt man bis zur Rothgluth und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis alle Kohle vollständig verbrannt ist. Das Gewicht des geglühten Rückstandes ist gleich dem Gewichte der unlöslichen Salze.

b. Bestimmung der löslichen Salze.

Die von der Kohle und den unlöslichen Salzen abfiltrirte, wässerige Lösung enthält alle in Wasser löslichen Salze. Man verdunstet dieselbe im Wasserbade in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt den Rückstand bis zur dunkeln Rothgluth und wägt. Nach Abzug des Gewichtes der Schale erhält man jenes der löslichen Salze.

c. Bestimmung des Chlors.

Man nimmt den Rückstand der löslichen Salze mit Wasser auf, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. Man rührt die Lösung tüchtig mit dem Glasstabe um, stellt sie, mit schwarzem Papier umgeben, an einen mässig warmen Ort und lässt sie so lange stehen, bis sich der Niederschlag: Chlorsilber, vollkommen abgesetzt hat, und die überstehende Lösung klar geworden ist. Man prüft dann, ob durch salpetersaures Silberoxyd noch ein Niederschlag entsteht; entsteht einer, so verfährt man wie oben; wo nicht, so bringt man den gebildeten auf ein kleines aschenfreies Filtrum, in Ermangelung desselben auf ein Filter, dessen Aschengehalt bestimmt ist*), wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit heissem reinen Wasser sorgfältig aus, trocknet, wenn das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt, den Niederschlag im Filter bei 100° C. scharf aus, bringt den Niederschlag sodann vorsichtig unter Vermeidung jedes Verlustes in einen gewogenen Porzellantiegel, wobei man Sorge trägt, das Filter so sorgfältig wie möglich vom Niederschlage zu befreien, setzt den Deckel auf und erhitzt den Niederschlag über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Schmelzen. Man lässt erkalten, stellt den Tiegel bei Seite, bringt den Deckel verkehrt, d. h. mit dem Knauf nach abwärts, über die Lampe, und verbrennt darauf das in Stückchen geschnittene Filter. Ist alle Kohle verbrannt, so vereinigt man die Filterasche mit dem geschmolzenen Chlorsilber, bedeckt den Tiegel wieder mit dem Deckel, erhitzt ihn noch einmal etwa 1 Minute lang ganz gelinde, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Nach Abzug des Gewichtes des Tiegels und des Gewichtes der Filterasche erhält man

*) Man bestimmt den Aschengehalt dadurch, dass man mittelst einer Schablone etwa fünf ganz gleich grosse Filter ausschneidet. Vier derselben werden im Platintiegel verbrannt, die Asche wird gewogen, und das Gewicht derselben durch 4 getheilt. Der Quotient ist gleich dem Aschengehalte eines Filters.

jenes des Chlorsilbers, und kann aus dem letzteren das Chlor leicht berechnen. 143,5 Gewthle. Chlorsilber entsprechen 35,5 Gewthln. Chlor.

Beispiel der Berechnung.

25,5 Grm. defibrinirten Blutes wurden getrocknet und mit den angegebenen Vorsichtsmaassregeln verkohlt.

Nach dem Erschöpfen mit Wasser und der Verbrennung der Kohle wogen die unlöslichen Salze 0,022 Grm.

Die wässerige Lösung in einer Platinschale abgedampft und schwach geglüht, gab nach Abzug des Gewichtes der Platinschale 0,173 Grm. Rückstand = den löslichen Salzen.

Dieser Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab folgende Zahlen:

Porzellantiegel mit Chlorsilber und Filterasche	24,476 Grm.
Davon ab Tiegel	24,231 „
	0,245 Grm.
Davon ab Filterasche	0,002 „
	0,243 Grm. Chlorsilber.

143,5 Grm. Chlorsilber entsprechen 35,5 Cl, daher 0,243 Grm.

$$\frac{35{,}5 \,.\, 0{,}243}{143{,}5} = 0{,}060 \text{ Grm. Chlor.}$$

Will man diese Ergebnisse auf 1000 Thle. defibrinirtes Blut berechnen, so hat man folgende Ansätze:

$25{,}5 : 0{,}022 = 1000 : x$

$x = 0{,}863$ Grm. unlösl. Salze in 1000 Grm. Blut.

$25{,}5 : 0{,}173 = 1000 : x$

$x = 6{,}784$ Grm. lösliche Salze in 1000 Grm. Blut.

7,647 Grm. Gesammtsalze in 1000 Grm. Blut.

$25{,}5 : 0{,}060 = 1000 : x$

$x = 2{,}353$ Grm. Chlor in 1000 Grm. Blut.

Wie eine weitere Trennung der anorganischen Salze des Blutes ausgeführt werden kann, findet man in §. 200 angegeben.

B. Analyse des Blutserums.

§. 197.

1. Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers und der anorganischen Salze.

Man verwendet dazu 3 bis 5 Grm. Blutserum und verfährt im Uebrigen genau so wie es §. 193 bei Gelegenheit der Bestimmung derselben Bestandtheile im Gesammtblute angegeben.

§. 198.

2. Bestimmung des Albumins.

a. Durch Coagulation, mit gleichzeitiger Bestimmung der Extractivstoffe und löslichen Salze.

4 bis 5 Grm. Blutserum werden in einem vorher genau tarirten Gläschen abgewogen, das Gewicht des Gläschens vom Gewichte des Gläschens + Serum abgezogen und wie folgt weiter verfahren.

In einer etwa 50 bis 60 Grm. fassenden Porzellanschale werden ungefähr 15 bis 20 Grammes destillirtes Wasser durch eine darunter gestellte Lampe zum vollständigen Kochen gebracht; das abgewogene Serum wird nun mit der Vorsicht, dass kein Verlust stattfindet, hineingegossen (während das Wasser noch kocht), das Gläschen noch einige Male mit kleinen Mengen Wassers ausgespült, und das Spülwasser zu dem übrigen Serum gebracht. Man lässt nun das Ganze wieder zum vollständigen Kochen kommen, und spritzt vorsichtig mit einem in Essigsäure getauchten Glasstäbchen, so lange kleine Tröpfchen dieser Säure in die kochendheisse Flüssigkeit, bis eine vollständige, grossflockige Gerinnung des Albumins eingetreten ist und das Wasser klar und hell sich von dem coagulirten Albumin trennt. Hat man zu viel Essigsäure genommen, so bleibt das Wasser milchig trübe. In diesem Falle kann man durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und abermaliges Kochen in der Regel noch helfen. Auch bei nicht hinreichender Essigsäuremenge scheidet sich das Albumin nicht gut ab.

Ist die Coagulation gut gelungen, so wird das Coagulum durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser vollständig ausgewaschen, und nach Beendigung des Auswaschens das sammt dem Waschwasser in einem Cylinderglase sorgfältig gesammelte Filtrat zur Bestimmung der Extractivstoffe und löslichen Salze bei Seite gestellt.

Das coagulirte Albumin wird noch feucht vom Filter heruntergenommen, was leicht und vollständig mit einem Platinspatel (auch wohl Glasspatel oder einer Messerklinge) gelingt, wenn man dasselbe nicht zu trocken werden lässt, — sodann auf ein genau gewogenes Uhrglas gebracht, im Luftbade bei 110° C. so lange getrocknet, wie es noch an Gewicht abnimmt, und dann gewogen. Zieht man von dem Gewichte des Uhrglases + getrocknetes Albumin jenes des Uhrglases ab, so erhält man jenes des Albumins für die angewendete Menge Serum, welches als solches in Rechnung gebracht wird.

Die vom coagulirten Albumin abfiltrirte Flüssigkeit wird nun in einer Porzellanschale abgedampft, der Rückstand sorgfältig in ein Porzellanglühschälchen gebracht, welches vorher genau gewogen ist, im Luftbade bei 110° C., so lange er noch an Gewicht abnimmt, getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht nach Abzug des Schälchens entspricht jenem

der **Extractivstoffe und Salze**. Man bringt nun das Schälchen sammt dem Rückstand über die Berzelius'sche oder die Gaslampe, und glüht, bis die Kohle vollsändig verbrannt ist, lässt auskühlen und wägt wieder. Der Gewichtsverlust, welchen Rückstand + Schälchen durch das Glühen erlitten hat, entspricht den Extractivstoffen, das Gewicht des geglühten Rückstandes den löslichen anorganischen Salzen. Durch Abziehen der löslichen Salze von dem nach 1. gefundenen Gesammtgehalte des Serums an anorganischen Salzen kann die Menge der unlöslichen Salze gefunden werden.

Im Falle Spuren von Albumin uncoagulirt geblieben wären, setzt das Filtrat vom Coagulum während des Abdampfens feine Häutchen ab. Man hilft sich dann so, dass man ohne Weiteres vollständig zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser löst, und das unlöslich Bleibende mit dem übrigen Albumin vereinigt, trocknet und in Rechnung bringt.

Statt das Albumin vor dem Trocknen vom Filter zu entfernen, kann man es auch im Filter sammt diesem bei 120° C. trocknen, natürlich unter der Voraussetzung, dass das Filter selbst vorher bei 120° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet und gewogen ist.

b. Durch Fällung mit Weingeist nach Hoppe-Seyler.

20 bis 50 Grm. oder ebenso viel Cubikcentimeter Blutserum werden genau gewogen oder abgemessen, in einem hinreichend geräumigen Becherglase mit dem 3- bis 4fachen Volumen Weingeist von 0,83 specifischem Gewichte kalt gemischt und einige Stunden kalt stehen gelassen; der Niederschlag wird auf einem gewogenen, aschenfreien Filter gesammelt und zunächst mit Weingeist, dann mit absolutem Alkohol, hierauf mit Aether und Alkohol, nun mit warmem Wasser und zuletzt wieder mit etwas Wasser sorgfältig ausgewaschen, und dann Niederschlag mit Filter im Luftbade bei 120° C. so lange getrocknet, wie noch Gewichtsabnahme stattfindet. Man wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure und erhält nach Abzug des Gewichtes des Filters, jenes des Albumins *plus* der unlöslichen Salze. Filter und Niederschlag werden sodann in einem offenen, gewogenen Porzellanglühtiegel oder einer Platinschale, bis zur vollständigen Verbrennung aller Kohle geglüht, und der Rückstand nach dem Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Nach Abzug des Gewichtes des Tiegels oder der Schale erhält man jenes der unlöslichen Salze, und zieht man dieses von dem Gewichte des Albumins + der unlöslichen Salze, ab, jenes des Albumins. Ein sehr kleiner Theil des Albumins geht bei diesem Verfahren in den weingeistigen Auszug über, kann aber, wenn es sich um sehr genaue Bestimmungen handelt, noch gewonnen werden, wenn man die weingeistigen, die alkoholisch-ätherischen und die wässerigen Auszüge gesondert aufsammelt, und in nachstehender Weise verfährt.

Man verdunstet den weingeistigen Auszug auf dem Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit dem alkoholisch-ätherischen Auszuge, filtrirt die Lösung durch ein kleines, gewogenes, aschenfreies Filter, sammelt auf diesem

das ungelöst Bleibende, wäscht letzteres erst mit absolutem Alkohol, dann wiederholt mit Aether aus, übergiesst mit dem wässerigen Auszuge, lässt diesen vollständig abtropfen, und wäscht schliesslich mit destillirtem Wasser aus. Der auf dem Filter zurückbleibende Rest von Albuminaten wird in diesem bei 120° C. getrocknet, gewogen, verascht, die Asche gewogen und Albumin und Asche der Hauptmasse zugerechnet.

c. Durch Circumpolarisation.

Man füllt zunächst eine 2 Decimeter lange Beobachtungsröhre mit dem filtrirten Blutserum oder der serösen Flüssigkeit überhaupt, und prüft im Ventzke-Soleil'schen Apparate in der §. 159 B. genau beschriebenen Weise. Ist die Flüssigkeit zu dunkel gefärbt, so füllt man eine 1 Decimeter lange oder auch wohl nur $^1/_2$ Decimeter lange Röhre, und stellt die Beobachtung an. Man ermittelt nämlich genau so, wie in §. 159 bei der Albuminbestimmung im Harne angegeben ist, die Ablenkung, indem man die Compensatoren so lange schiebt, bis die Farben beider Hälften des Gesichtsfeldes gleich sind. Dann liest man die Ablenkung an der Scala ab. Die Grade ergeben bei Anwendung einer 1 Decimeter langen Röhre den Procentgehalt des Serums an Albumin ohne Weiteres. War eine 2 Decimeter-Röhre zur Anwendung gekommen, so hat man, um den Procentgehalt zu finden, die Anzahl der Grade durch 2 zu dividiren, im Falle aber die $^1/_2$ Decimeterröhre benutzt wurde, mit 2 zu multipliciren.

Die Albuminbestimmung durch Circumpolarisation ist nur dann direct ausführbar, wenn neben dem Albumin keine anderen circumpolarisirenden Stoffe zugegen sind. Enthält das Blutserum oder die seröse Flüssigkeit, wie es bei Diabetes der Fall ist, Zucker, so verfährt man wie folgt:

50 CC. der Flüssigkeit mit 200 CC. Alkohol kalt vermischt, einige Zeit stehen gelassen und filtrirt, dampft man bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen ab, filtrirt nöthigenfalls nochmals, verdünnt mit Wasser bis das Volumen wieder 50 CC. beträgt, und untersucht diese Flüssigkeit im Ventzke-Soleil'schen Apparate. Wenn sich z. B. jetzt 0,3 Scalentheile Rechtsdrehung zeigen bei einer 2 Decimeter-Röhre, während bei der Albuminbestimmung 10,7 Scalentheile Linksdrehung ermittelt wurden, so sind 0,3 Scalentheile für Albumin vom Zucker neutralisirt, die Drehung für Albumin ohne Zucker würde demnach $10,7 + 0,3 = 11,0$ Scalentheile nach links betragen haben, und es wäre der wahre Albumingehalt der Flüssigkeit 5,5 Procent, neben 0,15 Procent Zucker (Hoppe-Seyler).

§. 199.

3. Bestimmung der Fette.

Man verwendet dazu 5 bis 10 Grm. Blutserum, verdunstet im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 120° C. vollständig aus und verfährt im Uebrigen genau nach §. 198.

§. 200.

4. Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile des Blutserums. Nach *C. Schmidt.*

20 bis 60 Grm. gewogenen Blutserums werden bei mässiger Hitze verkohlt, die Kohle mit salpetersäurehaltigem Wasser erschöpft, sodann vollständig verbrannt, die rückbleibende Asche (phosphorsaure Erden) in einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst und der übrigen Lösung hinzugefügt.

a. Bestimmung des Chlors.

Man erwärmt die in einem Cylinderglase befindliche Lösung, fällt unter Umrühren mit salpetersaurem Silberoxyd und verfährt weiterhin genau so wie in §. 196 c. angegeben. Das Filtrat vom Chlorsilberniederschlage wird mit dem Waschwasser vereinigt und zur Bestimmung der übrigen Aschenbestandtheile benutzt.

b. Bestimmung der Erdphosphate.

Aus dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate vom Chlorsilberniederschlage fällt man den Silberüberschuss durch Salzsäure aus, dampft zur Verjagung der Salzsäure ein, verdünnt mit Wasser und setzt kaustisches Ammoniak im Ueberschusse hinzu.

Der Niederschlag: dreibasisch-phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, wird auf einem Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Nach Abzug der Filterasche hat man das Gewicht der Erdphosphate für die in Arbeit genommene Menge Blutserum; in dem geglühten Niederschlage ist der Kalk als dreibasisch-phosphorsaurer Kalk: $3\,CaO, PO_5$, die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia: $2MgO, PO_5$, enthalten. Gestattet die Menge des Ammoniakniederschlages eine weitere Trennung, so löst man ihn nach dem Auswaschen in möglichst wenig Essigsäure, und fällt den Kalk durch neutrales oxalsaures Kali. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, und neutralisirt dann die darüber stehende klare Flüssigkeit vorsichtig durch kohlensaures Kali, um den in der frei gewordenen Oxalsäure aufgelösten oxalsauren Kalk zu fällen, der erst, nachdem er sich ganz abgesetzt hat, abfiltrirt werden darf. Man wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, trocknet ihn im Filter, bringt ihn dann in einen Platintiegel, und verbrennt das Filter, welches man vom Niederschlage möglichst befreit hat, für sich auf dem Tiegeldeckel. Den Niederschlag im Tiegel erhitzt man anfänglich ganz gelinde, dann etwas stärker, bis der Boden schwach roth glüht. Man erhält 10 bis 15 Minuten bei dieser Temperatur, lässt erkalten, vereinigt die Filterasche

mit dem Niederschlage und wägt. Aus dem Gewichte des so erhaltenen kohlensauren Kalks berechnet man den dreibasisch-phosphorsauren Kalk. War zu stark geglüht, so kann ein Theil des kohlensauren Kalks in kaustischen übergeführt worden sein. Ist dies der Fall, so wird ein mit dem Niederschlage zusammengebrachtes, befeuchtetes Streifchen Curcumapapier gebräunt; man spült in diesem Falle das Papier mit etwas Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen kohlensaures Ammoniak hinein, verdampft zur Trockne, glüht gelinde und wägt abermals.

Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, welche alle Phosphorsäure und die Bittererde enthält, wird letztere durch Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Bittererde gefällt, der Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Er ist nach dem Glühen pyrophosphorsaure Bittererde, und wird als solche in Rechnung gebracht.

c. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die von den durch Ammoniak ausgefällten Erdphosphaten getrennte Flüssigkeit, d. h. das Filtrat vom Ammoniakniederschlage, wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, und dann aus der sauren Flüssigkeit durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt. Man lässt absetzen, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, giesst nun zuerst die Flüssigkeit, soweit es geht, ab, und bringt den Niederschlag mit wenig heisser verdünnter Salmiaklösung auf ein Filter, dessen Aschengehalt man kennt, wäscht zuerst mit Salmiaklösung, dann mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts wird das der Schwefelsäure berechnet.

d. Bestimmung der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure.

Die Flüssigkeit, welche von dem schwefelsauren Barytniederschlage abgegossen wurde, mit der abfiltrirten und dem Waschwasser vereinigt, wird mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag: phosphorsaurer Baryt, wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Aus seinem Gewichte wird der Gehalt an Phosphorsäure berechnet. Ein genaueres Resultat erhält man aber, wenn man den erhaltenen geglühten und gewogenen Niederschlag in Salzsäure löst, die saure Auflösung mit Wasser verdünnt, und durch Schwefelsäure den Baryt ausfällt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts berechnet man das Gewicht des Baryts; das Gewicht der Phosphorsäure ergiebt sich aus dem Verluste.

e. Bestimmung und Trennung der Alkalien.

Das Filtrat von dem Ammoniakniederschlage befreit man vom Barytüberschusse durch kohlensaures Ammoniak, filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze und wägt. Das Gewicht des geglühten Rückstandes ergiebt die Menge der Chloralkalien.

Zur Trennung des Kalis vom Natron löst man in wenig Wasser auf, setzt eine wässerige Lösung von Platinchlorid im Ueberschusse zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Weingeist, filtrirt nach einigen Stunden das Kaliumplatinchlorid ab, trocknet es im Filter, dessen Gewicht bei 100° C. getrocknet, bekannt sein muss, im Luftbade bei 100° C. und wägt. Man berechnet daraus den Gehalt an Chlorkalium, zieht diesen vom Gesammtgewicht der Chloralkalien ab und erhält als Differenz das Gewicht des Chlornatriums.

Ganz in derselben Weise kann auch die Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile des Gesammtblutes ausgeführt werden. Vergleiche §. 196. Nur bleibt hier, nach dem vollständigen Verbrennen der Kohle, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Eisenoxyd zurück, welches als solches bestimmt und in Rechnung gebracht wird.

Die Bestimmung der Erdphosphate und des phosphorsauren Eisenoxyds geschieht dann, beim Gesammtblute, in nachstehender Weise:

Man verfährt mit dem Filtrate vom Chlorsilberniederschlage genau so, wie unter a. angegeben, versetzt die saure Lösung mit Ammoniak, und filtrirt den phosphorsaures Eisenoxyd und die Erdphosphate enthaltenden Niederschlag ab. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man ihn in Salzsäure, und fügt essigsaures Natron im Ueberschuss hinzu. Das gefällte phosphorsaure Eisenoxyd ($2\,Fe_2O_3$, $3\,PO_5$, $3\,HO + 10$ aq.) wird nach seiner vollständigen Abscheidung, welche in gelinder Wärme am besten erfolgt, abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Geglüht besitzt es die Formel: $2\,Fe_2O_3$, $3\,PO_5$.

Das Filtrat vom Niederschlage des phosphorsauren Eisenoxyds dient zur Bestimmung der übrigen Aschenbestandtheile, welche genau so ausgeführt wird, wie beim Blutserum sub c., d. und e. angegeben ist.

Beispiel der Berechnung der Aschenbestandtheile des Blutserums.

a. 25,028 Grm. Serum gaben 0,361 Grm. Chlorsilber.
143,5 = 1 Aeq. Ag Cl entspricht 35,5 = 1 Aeq. Cl, daher:

$$\frac{35,5\ .\ 0,361}{143,5} = 0,089 \text{ Chlor in } 25,028 \text{ Grm. Serum.}$$

$$\frac{0,089\ .\ 1000}{25,028} = 3,56 \text{ Chlor in } 1000 \text{ Grm. Serum.}$$

b. 25,028 Grm. Serum gaben 0,013 Grm. Erdphosphate, daher:

$$\frac{0,013\ .\ 1000}{25,028} = 0,52 \text{ Grm. Erdphosphate in } 1000 \text{ Grm. Serum.}$$

Diese 0,013 Grm. Erdphosphate lieferten 0,0024 Grm. kohlensauren Kalk; 50, das Aequivalent des kohlensauren Kalks, verhält sich zu 156, dem Aequivalente des dreibasisch-phosphorsauren Kalks, wie 0,0024 des gefundenen kohlensauren Kalks zu x, dem gesuchten dreibasisch-phosphorsauren Kalk, daher:

$$\frac{156\ .\ 0,0024}{50} = 0,0075 \text{ Grm. dreibasisch-phosphorsaurer Kalk in } 25,028 \text{ Serum.}$$

und

$$\frac{0,0075 . 1000}{25,028} = 0,29$$ Grm. dreibasisch-phosphorsaurer Kalk in 1000 Grm. Serum.

Die Gesammtmenge der Erdphosphate beträgt für 1000 Grm. Serum 0,52 Grm., daher 0,52 — 0,29 = 0,23 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia für 1000 Grm. Serum.

c. 25,028 Grm. Serum gaben 0,0095 Grm. schwefelsauren Baryt.

116,5 = 1 Aeq. Ba O, $S O_3$ entspricht 40 = 1 Aeq. $S O_3$, daher:

$$\frac{40 . 0,0095}{116,5} = 0,0032$$ Grm. Schwefelsäure in 25,028 Grm. Serum und

$$\frac{0,0032 . 1000}{25,028} = 0,13$$ Grm. Schwefelsäure in 1000 Grm. Serum.

d. 25,028 Grm. Serum gaben 0,0155 Grm. phosphorsauren Baryt.

301,8 = 1 Aeq. phosphorsaurer Baryt entspricht 71 = 1 Aeq. Phosphorsäure, daher:

$$\frac{0,0155 . 71}{301,8} = 0,0036$$ Grm. Phosphorsäure in 25,028 Grm. Serum und

$$\frac{0,0036 . 1000}{25,028} = 0,143$$ Grm. an Alkalien gebundene Phosphorsäure in 1000 Gramm Serum.

e. 25,028 Grm. Serum gaben 0,234 Grm. Chloralkalien und 0,0495 Grm. Kaliumplatinchlorid.

0,0495 Kaliumplatinchlorid entsprechen 0,015117 Chlorkalium.

0,234 — 0,015117 = 0,21888 Chlornatrium.

58,5 = 1 Aeq. Chlornatrium entspricht 23 = 1 Aeq. Natrium, daher:

$$\frac{0,21888 . 23}{58,5} = 0,0860$$ Grm Natrium in 25,028 Grm. Serum und

$$\frac{0,0860 . 1000}{25,028} = 3,436$$ Grm. Natrium in 1000 Grm. Serum.

74,4 = 1 Aeq. Chlorkalium entspricht 39,2 = 1 Aeq. Kalium, daher:

$$\frac{0,015117 . 39,2}{74,4} = 0,0079$$ Grm. Kalium in 25,028 Grm. Serum und

$$\frac{0,0079 . 1000}{25,028} = 0,316$$ Grm. Kalium in 1000 Grm. Serum.

§. 201.

5. Bestimmung der Harnsäure.

An eine quantitative Bestimmung der Harnsäure im Blute ist nur selten, in exquisiten Fällen von Arthritis und Rheumatismus, zu denken. Soll und kann aber eine solche ausgeführt werden, so verfährt man wie folgt:

Eine möglichst grosse Menge Blutserum wird im Wasserbade zur

Trockne eingedampft, der Rückstand gepulvert, mit kochendem Alkohol erschöpft und dann so lange mit kochendem Wasser behandelt, wie letzteres noch etwas aufnimmt.

Der wässerige Auszug, der alle Harnsäure enthalten muss, wird bis auf ein kleines Volumen concentrirt, und während des Abdampfens werden die sich bildenden caseïnähnlichen Häutchen immer wieder entfernt. Hierauf setzt man Essigsäure im Ueberschusse hinzu und lässt 24 bis 36 Stunden stehen. Die während dieser Zeit ausgeschiedenen Harnsäurekrystalle bringt man auf ein bei 100° C. getrocknetes und genau gewogenes, kleines Filter, wäscht mit Wasser vollständig aus, trocknet bei 100° C. so lange noch Gewichtsabnahme stattfindet, und wägt. Das Gewicht *minus* dem bekannten des Filters entspricht jenem der Harnsäure.

§. 202.

6. Bestimmung des Harnstoffs.

Auch die Harnstoffmengen sind im Blute selten so bedeutend, dass an eine quantitative Bestimmung dieser Bestandtheile gedacht werden könnte; wenn letzteres aber der Fall ist, so benutzt man dazu eine möglichst grosse, genau gewogene Menge Blutserums (oder auch wohl defibrinirten Blutes) und verfährt im Uebrigen wie folgt:

Man vermischt mit der 3- bis 4fachen Volumenmenge Weingeist von 0,83 specifischem Gewichte, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus, destillirt den Alkohol des alkoholischen Filtrats ab, und setzt dann die bei der Titrirung des Harnstoffs im Harn benutzte Barytmischung so lange hinzu, wie noch etwas gefällt wird. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, und fällt das Filtrat mit der zur Titrirung des Harnstoffs im Harn bestimmten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, wobei man dahin zu sehen hat, dass die Reaction des Filtrats durch Zusatz von Sodalösung nur schwach sauer erhalten wird. Der Quecksilberniederschlag wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit Wasser in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, vom Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, und der Rückstand so kalt als möglich mit mässig concentrirter, reiner Salpetersäure befeuchtet, der salpetersaure Harnstoff zwischen Fliesspapier so lange ausgepresst, wie das Papier noch feucht wird, dann im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure gewogen. Aus dem Gewichte des salpetersauren Harnstoffs berechnet man jenes des reinen Harnstoffs. 100 Thle. salpetersaurer Harnstoff entsprechen 48,78 Thln. reinem Harnstoff. Diese Methode ist nichts weniger wie genau, aber im gegebenen Falle immer noch sicherer, als die Anwendung der Liebig'schen volumetrischen Methode. Auch die sonst so genaue Heintz-Ragsky'sche Methode ist hier nicht gut anwendbar.

§. 203.

7. Bestimmung des Traubenzuckers.

Eine möglichst grosse, gewogene oder abgemessene Menge Blutserums (oder defibrinirten Blutes) wird in kochendes Wasser eingetragen, und einige Tröpfchen Essigsäure zugesetzt; ist die Coagulation der Albuminate gut gelungen, so wird das Albumincoagulum abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdunstet, wobei sich meist noch unlöslich werdende Albuminatreste ausscheiden, der Rückstand mit verdünntem Weingeist von etwa 60 Procent erschöpft, der weingeistige Auszug abermals im Wasserbade eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen.

In dieser Lösung bestimmt man den Zucker entweder maassanalytisch nach Fehling, vergl. §. 161 b., oder durch Circumpolarisation, vergl. §. 161 c.

C. Physiologische Analyse des Blutes.

§. 204.

Die Methoden der Blutanalyse, die wir bisher erläuterten, nehmen keine Rücksicht auf die morphologische Scheidung des Blutes in Blutkörperchen und Intercellularflüssigkeit oder Plasma, sowie auf die ungleiche Vertheilung der durch die chemisch-analytischen Methoden gefundenen Bestandtheile des Blutes in diesen beiden anatomisch-physiologischen Componenten desselben. Sie betrachten das Blut als Ganzes und ermitteln, welche Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile im Blute überhaupt vorhanden sind.

Für die physiologische oder pathologische Deutung gewisser Lebensvorgänge im Blute wäre es aber von grosser Wichtigkeit, das Gewichtsverhältniss der intacten, d. h. der sogenannten feuchten oder nassen Blutkörperchen, und jenes des Plasmas, in welchem die ersteren suspendirt sind, festzustellen, sowie die nähere quantitative Zusammensetzung der ersteren, und die des letzteren zu kennen.

Dieses Problem nach allen Seiten befriedigend zu lösen, ist noch nicht vollständig gelungen. Auf vollkommen richtigen theoretischen Voraussetzungen beruhen aber nachstehende, von Hoppe-Seyler ersonnene Methoden, auf deren Mittheilung wir uns daher auch hier beschränken.

§. 205.

Berechnung des Gewichtes der feuchten Blutkörperchen aus dem Faserstoffgehalte von Blut und Plasma.

Ist der Faserstoffgehalt einer gewogenen Menge Blutes und ebenso der Faserstoffgehalt einer gewogenen Menge Plasmas bestimmt, so ist leicht zu berechnen, wie gross das Gewicht des in einer gegebenen Menge Blutes enthaltenen Plasmas ist, da ja der Faserstoff ausschliesslich dem Plasma angehört. Ist aber das Plasma für eine gegebene Menge Blut berechnet, so erhält man, wenn man dasselbe von dem Gesammtgewichte des Blutes abzieht, als Rest das Gewicht der feuchten Blutkörperchen.

Das experimentelle Verfahren besteht daher einfach in zwei Faserstoffbestimmungen.

Eine grössere Parthie Blut, etwa 150 bis 200 CC., wird in einem cylindrischen Gefässe aufgefangen, welches in Eis steht, und daselbst vorläufig der Ruhe überlassen.

Eine kleinere Parthie, etwa 30 bis 50 CC., fängt man in einem Faserstoffbestimmungsapparate auf und bestimmt darin den Faserstoff genau so, wie es §. 192 b. angegeben ist.

Von der ersteren, grösseren Blutportion hebt man, wenn sich die Blutkörperchen hinreichend gesenkt haben, 30 bis 50 CC. ungeronnenes Plasma mit einer in Eis abgekühlten Pipette vorsichtig ab, bringt dieselben ebenfalls in einen Faserstoffbestimmungsapparat und bestimmt den Faserstoff durch Schlagen etc. nach §. 192 b.

Die Ausführbarkeit dieser Methode ist der Natur der Sache nach eine beschränkte; sie setzt nämlich ein Blut voraus, dessen Gerinnung so spät erfolgt, dass die Blutkörperchen inzwischen Zeit gehabt haben, sich so weit zu senken, dass eine der Menge nach genügende Plasmaschicht von dem Blutkörperchensedimente noch vor der Gerinnung des Plasmas klar abgehoben werden kann. Dies ist aber nur für Pferdeblut, für Menschenblut in einigen Entzündungskrankheiten, und für Hundeblut, wenn dasselbe in Eis gestellt wird, die Regel.

Beispiel der Berechnung.

Für 1000 Grm. Blut wurden gefunden 3,93 Grm. Faserstoff
Für 1000 Grm. Plasma wurden gefunden 8,07 „ „

8,07 Faserstoff entsprechen 1000 Thln. Plasma, wieviel Plasma entsprechen 3,93 Faserstoff?

$$\frac{3{,}93 \;.\; 1000}{8{,}07} = 486{,}98 \text{ Grm. Plasma in 1000 Grm. Blut.}$$

1000 Grm. Blut — 486,98 Grm. Plasma = 513,02 Grm. feuchte Blutkörperchen.

Hat man eine dritte Parthie Blut der freiwilligen Gerinnung überlassen und in dem abgeschiedenen Serum die einzelnen Bestandtheile, wie bei der Analyse des Serums angegeben, bestimmt, so kann man, da Plasma

= Serum + Faserstoff ist, durch Combination der Analyse des Serums und der Bestimmung des Faserstoffs des Plasmas, leicht die ganze Zusammensetzung des Plasmas berechnen, überhaupt alle gefundenen Bestandtheile auf Plasma und Blutkörperchen repartiren.

§. 206.

Berechnung des Gewichtes der feuchten Blutkörperchen aus dem Gehalte der letzteren an Hämoglobin und Albuminaten.

Diese ebenfalls von Hoppe-Seyler vorgeschlagene Methode beruht darauf, dass sich die Blutkörperchen in einer Kochsalzlösung, welche über $1^{1}/_{2}$ Proc. Chlornatrium enthält, weder lösen noch an dieselbe etwas Wesentliches abgeben, während sich Blutserum mit einer solchen Kochsalzlösung klar mischt. Versetzt man daher defibrinirtes Blut mit einem grossen Ueberschusse der Kochsalzlösung, so senken sich darin die Blutkörperchen (leider aber nur jene des Blutes gewisser Thierclassen) vollständig, und es kann so die Trennung von Blutkörperchen und Serum bewirkt werden.

Bestimmt man nun in dem wiederholt gewaschenen Blutkörperchensedimente Hämoglobin und Albuminate durch Fällen mit Weingeist nach §. 198 b., ferner im ganzen Blute dieselben Bestandtheile auf dieselbe Weise, so erhält man, wenn man das Gewicht des Hämoglobins + Albuminaten des Blutkörperchensediments, von dem Gewichte derselben Bestandtheile des ganzen Blutes abzieht, das Gewicht der Albuminate des Blutplasmas.

Bestimmt man ausserdem den Faserstoffgehalt des Blutes, dann die Albuminate des Serums aus einer der freiwilligen Gerinnung überlassenen Parthie Blutes, ebenfalls durch Fällen mit Weingeist nach §. 198 b., so hat man sämmtliche zur Ermittelung des Gehaltes des Blutes an feuchten Blutkörperchen erforderlichen Werthe.

Man berechnet nämlich aus den Albuminaten des Serums den Serumgehalt des Blutes, erfährt, indem man zum Serum den Fibringehalt des Blutes addirt, den Plasmagehalt des Blutes, und indem man das Gewicht des Plasmas von jenem des ganzen Blutes abzieht, das Gewicht der feuchten Blutkörperchen.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen fängt man das Blut unmittelbar aus der Ader in vier einzelnen Portionen auf, wir wollen sie a., b., c. und d. nennen.

a. Etwa 30 bis 50 CC. Blut werden in einem Becherglase aufgefangen, mit einem Uhrglase bedeckt, nach dem Erkalten gewogen und darin das Gewicht des Hämoglobins + jenes der Albuminate des Blutes nach §. 198 b. bestimmt.

b. 20 bis 30 CC. Blut werden in einem Fibrinapparate aufgefangen, gewogen, und der Faserstoff darin nach §. 192 b. bestimmt.

c. Ebenfalls 20 bis 30 CC. Blut werden in einem Fibrinapparate aufge-

fangen, geschlagen, nach dem Erkalten gewogen, mit dem 10fachen Volumen einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Kochsalzlösung und 9 Volumen Wasser gemischt, 12 bis 24 Stunden stehen gelassen und, wenn die Blutkörperchen sich gut abgesetzt haben, die Flüssigkeit völlig klar abgegossen. Man rührt das Blutkörperchensediment noch ein- oder zweimal mit einem der abgegossenen Flüssigkeit gleichen Volum der Kochsalzlösung auf, lässt einige Stunden ruhig stehen, giesst die überstehende Flüssigkeit abermals klar ab, fällt dann mit überschüssigem Weingeist die Blutkörperchen, Faserstoff und den Rest der Waschflüssigkeit, den man nicht ohne Verlust abgiessen konnte, und bestimmt die Albuminstoffe + Hämoglobin nach §. 198 b.

d. Die vierte Parthie Blut, etwa 50 CC., fängt man in einem etwas weiten Becherglase oder einer Porzellanschale auf, bedeckt mit einer Glasplatte und überlässt der freiwilligen Gerinnung. Nachdem sich der Blutkuchen völlig abgeschieden und das Serum ausgepresst hat, wird letzteres vorsichtig abgegossen und in einer gewogenen Parthie desselben, etwa 30 bis 40 Grm., das Gewicht der Albuminate nach §. 198 b. bestimmt.

Die Anwendbarkeit dieser theoretisch vorwurfsfreien Methode wird durch den Umstand sehr wesentlich beschränkt, dass nur die Blutkörperchen des Blutes gewisser Thierclassen mit der Kochsalzlösung gemischt, sich so rasch und vollständig absetzen, dass eine reinliche und genaue Trennung derselben durch Abgiessen möglich wird. Die Methode eignet sich deshalb besonders für Vögel-, Amphibien- und Fischblut, nicht aber für das Blut von Wiederkäuern und Schweinen. Bei Menschenblut ist sie nach Hoppe-Seyler meist, jedoch nicht immer, anwendbar.

Beispiel der Berechnung.

1000 Grm. des gesammten Blutes gaben 203,41 Grm. Hämoglobin + Albuminstoffe.

1000 Grm. des Blutkörperchensedimentes gaben 163,52 Grm. Hämoglobin + Albuminstoffe.

203,41 Grm. — 163,52 Grm. = 39,89 Albuminstoffe des Serums von 1000 Grm. Blut.

1000 Grm. des gesammten Blutes gaben 3,93 Grm. Faserstoff.

1000 Grm. Serum gaben 82,89 Grm. Albuminstoffe.

82,89 Albuminate entsprechen 1000 Serum, wieviel 39,89 Grm.?

$$\frac{39{,}89 \;.\; 1000}{82{,}89} = 481{,}24 \text{ Grm. Serum in 1000 Grm. Blut.}$$

481,24 Grm. Serum + 3,93 Grm. Faserstoff = 485,17 Grm. Plasma in 1000 Grm. Blut.

1000 Grm. Blut — 485,17 Grm. Plasma = 514,83 Grm. feuchte Blutkörperchen in 1000 Grm. Blut.

Anhang.

§. 207.

Ermittelung von Blutflecken in gerichtlichen Fällen.

Im Anhange zur Analyse des Blutes geben wir die bewährtesten praktischen Methoden, welche man einzuschlagen hat, wenn die Frage entsteht, ob Flecken auf Kleidungs- und Wäschestücken, auf Klingen oder sonstigen Metallgegenständen, auf Holz, Stein etc. von Blut oder anderen Farbstoffen herrühren, eine Frage, welche wegen ihrer forensischen Bedeutung, dem Arzte und Chemiker nicht selten vorgelegt wird.

Die Entscheidung dieser Frage kann auf verschiedenen Wegen gesucht und auch gefunden werden, doch giebt es auch Fälle, wo die definitive Erledigung derselben auf eigenthümliche nicht vollständig zu beseitigende Schwierigkeiten stösst. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Flecken nur spurenweise vorliegen und schon sehr alt sind, wenn sie ausgewaschen oder mit einer anderen Substanz überschmiert wurden, wenn sie sich auf Metallflächen befinden, die mit Rost, oder auf Steinen, die mit Erde bedeckt sind, u. dgl. m.

Der Nachweis aber kann gelingen:

1. Auf mikroskopischem Wege, durch die Constatirung der wesentlichen Formelemente des Blutes: der Blutkörperchen. Diese Constatirung ist für die Natur der Flecken entscheidend und kann unter gewissen Umständen auch dazu dienen, zu erkennen, ob das fragliche Blut menschliches ist oder nicht, in jenen Fällen nämlich, wo die Grössen- und Gestaltsverhältnisse der Blutkörperchen von jenen des menschlichen Blutes sehr abweichende sind. Allein die mikroskopische Prüfung ist von beschränkter Anwendbarkeit, sie kann nämlich der Natur der Sache nach nur dann zum Ziele führen, wenn die Blutkörperchen überhaupt noch zu erkennen, oder wieder sichtbar zu machen sind, was bei alten, spärlichen, eingetrockneten Blutflecken selten mehr zu erreichen ist.

Auch ist zu betonen, dass nur ein mit der Handhabung des Mikroskops und mit den histologischen Formelementen des Blutes vertrauter Beobachter vor leicht möglichen Täuschungen bei der mikroskopischen Prüfung gesichert sein wird. Mit den Formelementen des Blutes macht man sich in einem mikroskopischen Cursus vertraut. Wir verzichten daher hier auf eine Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung von Blutflecken und verweisen einfach auf die getreuen Abbildungen der Blutkörperchen in Funke's Atl., 2 Aufl., Taf. XI. und XII.

2. Die chemischen Methoden der Erkennung der Blutflecken bezwecken

a. Den Nachweis löslicher Albuminate.

b. Den Nachweis vorhandener Albuminate überhaupt und jenen des Stickstoffs.

c. Den Nachweis des Hämoglobins und des Hämatins.

d. Die Darstellung der Häminkrystalle.

Von diesen chemischen Verfahrungsweisen sind die unter c. und d. verzeichneten allein entscheidend, während die unter a. und b. aufgeführten eine volle Beweiskraft erst dann beanspruchen können, wenn es ausserdem gelungen ist, die Blutkörperchen als solche durch die mikroskopische Untersuchung zu constatiren.

Die unter b. angegebenen Methoden sind aber vollkommen werthlos, wenn sich die fraglichen Flecken auf thierischen Geweben: auf thierischer Wolle, auf Leder, Filz und dergl. befinden, oder wenn die Verwendung des Gewebes eine Verunreinigung durch Albuminate anderer Art möglich oder wahrscheinlich macht.

a. Nachweis löslicher Albuminate.

Man schneidet die befleckten Stellen des Gewebes mit der Scheere heraus, oder entfernt die Flecken, wenn sie sich auf Holz, Metall oder Stein befinden, durch Abschaben, bringt sie in ein geräumiges Uhrglas und übergiesst mit wenig kaltem destillirtem Wasser. Rühren die Flecken von Blut her, so erfolgt wenigstens partielle Lösung, und das Wasser färbt sich röthlich bis deutlich roth, während die befleckten Stellen des Zeuges selbst blasser werden. (Unter dem Mikroskope kann zuweilen aber selten, auf dem Zeuge der ungelöst bleibende Faserstoff erkannt werden.)

Die so erhaltene wässerige Lösung verhält sich, wenn die Flecken von Blut herrühren, wie folgt:

1. Ein Pröbchen zum Kochen erhitzt, wird opalisirend und scheidet auch wohl grauweisse Flocken geronnenen Albumins aus.

2. Salpetersäure zu einer zweiten Probe gesetzt, erzeugt Trübung oder Niederschlag, löslich im Ueberschuss der zugesetzten Säure.

3. Chlorwasser zu einer dritten Probe der wässerigen Lösung gesetzt, färbt sie zuerst grünlich, bald aber entfärbt sie sich vollkommen und setzt weissliche Flocken ab. Das Filtrat von diesen Flocken giebt concentrirt, mit Rhodankalium mehr oder weniger deutliche Eisenreaction.

4. Säuert man die wässerige Lösung mit Essigsäure an und fügt Ferrocyankalium hinzu, so entsteht eine weisse Trübung.

5. Gallustinctur erzeugt ebenfalls Trübung oder Niederschlag.

6. Ammoniak verändert die Lösung nicht, wenn die Flecken von Blut herrühren; organische pflanzliche rothe Farbstoffe färben sich mit Ammoniak gewöhnlich blau.

7. Löst man, falls ihre Menge es zulässt, die durch Erhitzen der wässerigen Lösung erhaltenen Coagula in heisser Kalilauge auf, so erscheint bei nicht zu grosser Verdünnung der Lösung dieselbe bei durchfallendem Lichte grünlich, bei reflectirtem aber röthlich, sie zeigt sonach

den charakteristischen Dichroismus alkalischer Hämatinlösungen. Behandelt man die durch Kochen ausgeschiedenen Flocken aber mit dem Millon'schen Reagens, vergl. §. 14 f. 1, S. 51, so nehmen sie eine rothe Farbe an. Auch die ursprüngliche Lösung, mit dem Millon'schen Reagens erwärmt, scheidet rothe Flocken ab.

b. Nachweis unlöslicher Albuminate und des Stickstoffs.

War versucht, die Flecken mit kochendem Wasser auszuwaschen, oder sind die Albuminate auf andere Weise unlöslich geworden, so geben erstere natürlich an Wasser nichts mehr ab, weil sie die Albuminate in geronnenem Zustande enthalten. In einem solchen Falle behandelt man die Flecken mit Wasser, welchem man einige Tropfen Kalilauge zugesetzt hat. Die erhaltene Lösung giebt dann mit Salpetersäure und mit Chlorwasser Trübungen oder Niederschläge. Durch die Behandlung mit alkalischem Wasser verlieren die Flecken, falls sie von Blut herrühren, ihre Farbe nicht. Lässt man auf dieselben Salzsäure einwirken, so nimmt diese die färbende Substanz auf. Wird die salzsaure Lösung verdunstet, so bleibt ein Rückstand, der mit Rhodankalium und mit Ferrocyankalium starke Eisenreaction giebt.

Zum Nachweise des Stickstoffs behandelt man die Flecken selbst, oder auch wohl ihre alkalischen Lösungen mit chemisch-reinem kohlensaurem Kali, verdunstet zur Trockne und schmilzt den völlig trockenen Rückstand, mit noch etwas kohlensaurem Kali zerrieben, in einer Glasröhre. Bei dieser Behandlung bildet sich, wenn die Flecken von Blut oder einer anderen stickstoffhaltigen Substanz herrührten, Cyankalium. Nach dem Erkalten schneidet man die Glasröhre über der Schmelze ab, giebt letztere in Wasser, in welchem sich etwas Eisenfeile befindet, erwärmt, wobei sich Ferrocyankalium bildet, säuert die filtrirte Lösung mit Salzsäure schwach an und fügt Eisenchlorid hinzu. Eine grüne Färbung und ein allmählich sich bildender Niederschlag von Berlinerblau liefert den Beweis des vorhanden gewesenen Stickstoffs.

Bei Anstellung dieser und ähnlicher Proben, wie z. B. der in §. 17 B. beschriebenen, die hier auch Anwendung finden kann, hat man sich immer daran zu erinnern, dass sie nichts weiter beweisen, als dass stickstoffhaltige organische Stoffe vorhanden waren. Bei dieser, sowie bei den auf den Nachweis des Eisens gerichteten Proben ist es übrigens unerlässlich, Gegenversuche mit nicht befleckten Stellen des Zeuges anzustellen.

c. Nachweis des Hämoglobins und des Hämatins.

1. Der directeste Nachweis ebensowohl des Hämoglobins, wie des Hämatins, geschieht auf spectral-analytischem Wege. Vergl. §§. 12, 49.

Man verfährt dabei wie folgt:

Man digerirt die (möglichst starken) Flecken, oder die durch Abschaben aus Holz, Metall oder Stein erhaltenen trockenen Massen mit

Wasser, dem man einige Tropfen Ammoniakliquor hinzugefügt hat, so lange noch etwas gelöst wird, bringt die erhaltene Lösung (nöthigenfalls filtrirt) in das *Hämatinometer*, Fig. 30, und prüft nun spectroskopisch nach §. 49, S. 106 auf die beiden das Oxyhämoglobin charakterisirenden Absorptionsstreifen (Spectraltafel II). Zeigen sich dieselben, so ist die Frage, ob Blut vorhanden, entschieden. Lassen sich dieselben aber nicht wahrnehmen, so nimmt man dieselbe Prüfung in noch dickerer Schicht der Lösung vor, indem man solche in eine weite Proberöhre und vor den Spalt des Spectralapparates bringt. Statt einer Proberöhre kann man sich bei diesem Versuche auch eines Flacons bedienen, wie solche (mit planparallelen Wänden) für Parfüms nicht selten benutzt werden. Lassen sich auch nun die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins nicht wahrnehmen, so versucht man den Nachweis des Hämatins.

Zu dem Zwecke versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Eisessig (bis zur sauren Reaction), bringt sie in einen Stöpselcylinder, fügt mindestens das gleiche Volumen Aether hinzu und schüttelt wiederholt tüchtig durch. Sollte sich der Aether nicht gut abscheiden, so setzt man tropfenweise Eisessig hinzu, bis der etwa entstandene Niederschlag sich zu setzen beginnt, oder aber sich auflöst. Der Aether scheidet sich dann charakteristisch bräunlich-roth gefärbt ab. Bringt man hierauf die ätherische Lösung in das *Hämatinometer*, oder in ein sonst passendes Glasgefäss mit weiter abstehenden planparallelen Wänden, oder endlich auch wohl in eine weitere Proberöhre und dann vor den Spalt des Spectralapparates, so sieht man nun, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt ist, die für Hämatin in saurer Lösung charakteristischen Absorptionsstreifen, namentlich einen sehr scharfen, wohl begrenzten im Roth (vergl. Spectraltafel II.); einen schwächeren vor E im Grünen sieht man weniger deutlich, mehr diffus, bei verdünnten Lösungen wohl auch gar nicht.

So interessant diese Methoden, Blut zu erkennen, an und für sich sind, so ist doch ihre praktische Verwerthbarkeit für die Erkennung von Blutflecken deshalb eine beschränkte, weil sie nicht empfindlich genug sind, um bei so geringen Blutspuren, wie sie in gerichtlichen Fällen häufig in Frage kommen, ein Resultat zu geben. Durch Benutzung eines grossen (Kirchhoff-Bunsen'schen) Spectralapparates, sowie des mittelst directen Sonnenlichts hervorgerufenen Sonnenspectrums und einer Vorbereitung, wie sie zunächst nur in physikalischen Cabinetten möglich wird, lässt sich zwar die Empfindlichkeit einigermaassen steigern, allein da in unseren Breitegraden die Tage, wo uns directes Sonnenlicht zu Gebote steht, keineswegs die Regel sind, wird die Steigerung der Empfindlichkeit häufig eben einfach unmöglich.

Es ist weiterhin darauf aufmerksam zu machen, dass aus Blutflecken, welche älter wie wenige Wochen sind, meinen Erfahrungen zufolge Lösungen erhalten werden, welche die Oxyhämoglobinstreifen nicht mehr zeigen, ja schon nach 8 bis 14 Tagen werden dieselben in verdünnter Lösung schwach und undeutlich. Die Angabe, dass man sie schärfer und

sicherer erhält, wenn man die Flecken, statt mit reinem oder ammoniakalischem Wasser, mit einer Lösung von Jodkalium auszieht, fand ich nicht bestätigt.

Der Umstand, dass carminsaure Alkalien ähnliche Absorptionsstreifen geben, wie Oxyhämoglobinlösungen, ist zu erwähnen, aber beeinträchtigt die Methode nicht, da die örtliche Lage dieser Streifen im Spectrum eine verschiedene ist, worüber ein Controleversuch sofort Aufschluss giebt.

2. Chemischer Nachweis. Man behandelt die Flecken in der Wärme mit Weingeist, dem ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt ist. Rühren die Flecken von Blut her, so verschwinden sie allmählich, während sich der schwefelsäurehaltige Weingeist deutlich roth färbt. Wird die rothe Lösung verdampft, der Rückstand verkohlt und eingeäschert, so bleibt eine rothe eisenoxydhaltige Asche zurück, deren salzsaure Lösungen alle Reactionen des Eisenoxyds geben. Vergl. §. 38.

3. Man zieht die verdächtigen Flecken mit schwach alkalischem Wasser aus, und concentrirt die Lösung durch Abdampfen im Wasserbade. Bringt man dann die concentrirte Lösung in Glasröhren, und betrachtet sie im durchfallenden und reflectirten Lichte, so erscheint sie im letzteren roth, im ersteren grünlich. Vergl. a. 7.

Die Proben 2 und 3 sind sehr brauchbar, können aber für sich allein keinen entscheidenden Werth beanspruchen; ihr positives Ergebniss spricht aber jedenfalls mit hoher Wahrscheinlichkeit für Blut.

d. Darstellung der Häminkrystalle.

In welcher Weise die Häminkrystalle aus dem Blute gewonnen werden, ist §. 50, S. 111 genau beschrieben, auf den wir hiermit verweisen. Aus Blutflecken etc. erhält man sie, indem man die fraglichen Flecken sammt dem Zeuge, auf dem sie sich befinden, oder unter Umständen ihre zur Trockne verdampften wässerigen Auszüge mit Eisessig in der Wärme behandelt und die so erhaltene Lösung nach Zusatz einer Spur Kochsalz (ein kleinstes Körnchen genügt) bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade concentrirt. War die Blutmenge nicht zu gering, so scheiden sich die Häminkrystalle schon während des Erkaltens, jedenfalls aber beim Concentriren bis fast zur Trockne aus. Bezüglich ihrer mikroskopischen Charaktere, ihres mikrochemischen Verhaltens etc. verweisen wir auf §. 50, S. 110.

Sollten Häminkrystalle so nicht gefunden werden, so übergiesse man den Rückstand mit Wasser und filtrire durch ein möglichst kleines Filterchen, wobei das Hämin, als in Wasser unlöslich, auf dem Filterchen zurückbleibt. Dann übergiesst man den Rückstand im Filterchen mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge und etwas Wasser, wobei sich das Hämin sehr leicht zu einer in dünner Schicht grünlichen, in dickerer Schicht rothen Flüssigkeit auflöst. Die Lösung, abgedampft und geglüht, hinterlässt eine Asche, deren salzsaure Lösung die Reactionen des Eisenoxyds (Hoppe-Seyler) giebt.

Die Häminprobe ist ebenso elegant als empfindlich, und daher in gerichtlichen Fällen bei weitem der ausgedehntesten Anwendung fähig. Sie erfordert aber ein gutes Mikroskop, eine mindestens 300malige Vergrösserung, da die Krystalle bei geringen Blutspuren gewöhnlich sehr klein ausfallen, und Vertrautheit mit der Handhabung des Mikroskops. Sie ist strict beweisend, weil kein anderer Stoff als Hämatin solche Krystalle liefert. Mit Indigo gefärbte Zeuge mit Essig behandelt, liefern allerdings auch Krystalle, dieselben sind aber blau gefärbt, und ihre Krystallform ist eine wesentlich andere.

Die Darstellung der Häminkrystalle gelingt nicht, wenn das Blut solchen Stoffen anklebt, die mit dem Hämatin in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen, und auch aus gefaultem Blute können sie nicht erhalten werden, während das Alter frisch eingetrockneten Blutes für das Gelingen der Probe gleichgültig ist.

Wenn die zu untersuchenden Flecken oder Blutspuren sehr unerhebliche sind, so dass das Material für die Anstellung mehrerer Versuche nicht ausreicht, so ist es am gerathensten, zunächst zur Häminprobe zu greifen.

Alle diese Methoden erleiden natürlich in ihrer Ausführung gewisse Modificationen oder auch wohl Beschränkungen, wenn sich die Flecken auf Holz, Metall, Stein und dergl. befinden. Die Modificationen für die einzelnen möglichen Fälle aufzuführen und eingehend zu besprechen, ist Aufgabe eines Lehrbuchs der gerichtlichen Chemie, und selbst nach Zuratheziehung eines solchen, wird dem Experimentirenden dennoch manches selbst zu überlegen übrig bleiben. Hier wollen wir nur daran erinnern, dass Eisenrost bekanntlich stets ammoniakhaltig ist, und dass daher aus dem beim Erhitzen verdächtiger, auf rostigem Eisen befindlicher Blutflecken sich entwickelnden Ammoniak kein Schluss gezogen werden darf. Wohl aber kann in solchen Fällen der mit Blut gemengte Eisenrost mit Kalium oder Natrium erhitzt, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und die wässerige Lösung mit Eisenoxyduloxydlösung und Salzsäure versetzt werden. War Blut vorhanden, so bildet sich Berlinerblau. Reiner Eisenrost für sich so behandelt, verhält sich negativ (H. Rose). Behandelt man auf gerostetem Eisen befindliche Flecken mit Wasser, so kann es endlich leicht geschehen, dass nichts in Lösung geht, da Hämatin mit Eisenoxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Erhält man daher mit Wasser ein negatives Resultat, so kocht man mit verdünnter Kalilauge aus, und verfährt im Uebrigen wie weiter oben angegeben wurde. Doch ist zu bemerken, dass die unlösliche Verbindung des Hämatins mit dem Eisenroste erst nach längerer Einwirkung entsteht.

Ein Mittel, um das relative Alter der Blutflecken zu schätzen, glaubt Pfaff in einer Lösung von arseniger Säure (1 Thl. : 120 Thln. Wasser) gefunden zu haben. Frische Blutflecken lösen sich nämlich in der Solution der arsenigen Säure rascher auf, wie alte; ganz frische lösen sich in wenigen Minuten, 1 bis 2 Tage alte sollen sich in etwa 15 Minuten, 4 bis 6 Monate alte in 3 bis 4 Stunden, über 1 Jahr alte in 4 bis 8 Stunden auflösen.

II. Analyse seröser Ernährungsflüssigkeiten und Transsudate.

§. 208.

Wir haben die hierher gehörigen normalen und pathologischen Secrete bereits §. 184 aufgezählt und werden uns über sie in analytischer Beziehung um so kürzer fassen können, als sie sowohl in ihren physikalischen Charakteren, wie auch in ihrer chemischen Zusammensetzung dem Blutserum oder dem Blutplasma sehr nahe verwandt sind.

Es sind mehr oder weniger klebrige, gelbe, gelbgrün bis röthlich gefärbte, meist opalisirende Fluida von schwach salzigem Geschmack und gewöhnlich alkalischer, seltener neutraler Reaction. Einige, wie Chylus, Lymphe, Eiter, sind mehr oder weniger emulsiv, sie enthalten nämlich Formelemente: Kernhaltige Zellen, Zellenkerne (Chylus-, Lymphe-, Eiterkörperchen), ausserdem Fettbläschen etc.; andere, wozu namentlich die pathologischen serösen Transsudate gehören, sind nicht selten mit Blut, Eiter, Jauche, losgestossenen Epithelien der serösen Häute gemengt, enthalten Cholesterin in mikroskopischen Krystallen ausgeschieden u. dgl. m.

Die Consistenz dieser Flüssigkeiten ist meist eine dünnflüssigere, als jene des Blutserums, durch einen Gehalt an Mucin oder Paralbumin können sie aber zähflüssig und fadenziehend werden. Ihr specifisches Gewicht ist durchschnittlich geringer wie jenes des Blutserums.

Auch in ihrer chemischen Zusammensetzung stimmen sie mit dem Blutserum und Blutplasma mehr oder weniger überein. Sie enthalten Albuminate (Serumalbumin, Meta- und Paralbumin, Paraglobulin, Fibrinogen, Myosin ähnliche Albuminate), Fette, Cholesterin und die anorganischen Salze des Blutes, letztere allerdings häufig in anderer Vertheilung wie im Blutserum, und es lassen sich darin, ausser geringen Mengen von Harnstoff, allerdings meist nur unter pathologischen Verhältnissen und in sogenannten hydropischen Transsudaten, mehrere unter ähnlichen Bedingungen auch im Blute aufgefundene Verbindungen, wie Traubenzucker, Inosit, Milchsäure, Bernsteinsäure, Gallensäuren und Gallenpigmente, bei Leberkrankheiten auch Leucin und Tyrosin nachweisen. In Ovarialcysten und in der Ranulaflüssigkeit kommen zuweilen auch Mucin und peptonähnliche Körper vor.

Allgemeines chemisches Verhalten der serösen Flüssigkeiten.

§. 209.

Dieselben verhalten sich chemisch entweder dem Blutserum oder dem Blutplasma ähnlich. Enthalten sie, was übrigens nicht die Regel ist, beide fibrinbildende Albuminate, nämlich Paraglobulin und Fibrinogen, so tritt

früher oder später Gerinnung ein, wobei die Flüssigkeit entweder in eine zitternde Gallerte verwandelt wird, welche sich nach längerem Stehen zu einem Faserstoffkuchen zusammenzieht, oder sich in ein feinflockiges, sedimentirendes Gerinnsel verwandelt.

Enthalten die serösen Transsudate nur fibrinogene, aber keine fibrinoplastische Substanz, so findet keine Gerinnung statt, wohl aber dann, wenn dem Transsudate etwas defibrinirtes Blut, oder eine andere, Paraglobulin enthaltende Flüssigkeit hinzugefügt wird.

§. 210.

Qualitative Analyse seröser Flüssigkeiten.

Um die Natur der in solchen Flüssigkeiten enthaltenen Albuminate zu ermitteln, verfährt man nach Hoppe-Seyler wie folgt:

1. Eine Parthie der Flüssigkeit vermischt man mit dem 10- bis 20-fachen Volumen Wasser, fügt tropfenweise sehr verdünnte Essigsäure hinzu, leitet sodann einen anhaltenden Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit und lässt stehen. Bildet sich ein flockiger Niederschlag, so enthält die Flüssigkeit eine der Modificationen des Globulins oder Alkalialbuminats.

2. Man giesst von dem entstandenen Niederschlage ab und erhitzt zum Sieden. Entsteht ein Coagulum: Serumalbumin.

3. Den unter 1. erhaltenen Niederschlag sammt dem Reste der Flüssigkeit theilt man in zwei Theile, und fügt zu dem einen Theile einige Tropfen concentrirte Kochsalzlösung; löst sich der Niederschlag klar auf, so enthält die Flüssigkeit Myosin oder myosinähnliche, fibrinbildende Stoffe. Löst sich der Niederschlag in Kochsalzlösung nicht, so kann er aus Caseïn bestehen.

Zum anderen Theile des Niederschlages sammt dem Reste der Flüssigkeit (1) setzt man mit $^1/_{10}$ Procent Salzsäure angesäuertes Wasser. Löst sich der Niederschlag darin, so spricht dies ebenfalls für die Gegenwart des Myosins oder fibrinbildender Substanzen, oder auch wohl für Caseïn.

4. Einen Theil der serösen Flüssigkeit verzetzt man mit einigen Tropfen defibrinirten Blutes (durch Auspressen von Blutkuchen erhalten), schüttelt um und lässt an einem warmem Orte 24 Stunden lang stehen. Findet innerhalb dieser Zeit Gerinnung statt, so enthält die Flüssigkeit Fibrinogen.

5. Einen Theil der zu prüfenden Flüssigkeit, oder den in 1. erhaltenen in Wasser unter Zusatz einer Spur von Natronlauge gelöst, fügt man zu Pericardialflüssigkeit vom Rinde, schüttelt um, und lässt einen Tag stehen. Findet dadurch eine, wenngleich schwache Gerinnung statt, so enthält die Flüssigkeit fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin).

Die Gegenwart des Mucins und des Paralbumins in serösen Transsudaten ermittelt man am besten in nachstehender Weise:

Zu einem Theil der Flüssigkeit setzt man Essigsäure. Entsteht dadurch ein Niederschlag, der sich weder in überschüssiger Essigsäure noch in Kochsalzlösung löst, so ist Mucin vorhanden. Bei Gegenwart von Paralbumin löst sich der durch einen Tropfen Essigsäure hervorgerufene Niederschlag im geringsten Ueberschusse der Essigsäure mit Leichtigkeit wieder auf. Zur weiteren Prüfung auf Paralbumin fällt man eine Parthie der zu prüfenden Flüssigkeit mit dem mindestens 3fachen Volumen Alkohol, filtrirt, löst den Niederschlag in Wasser und lässt stehen. Enthielt die Flüssigkeit Paralbumin, so erhält man allmählich wieder eine zähflüssige Lösung (Hoppe-Seyler). Vergl. übrigens §. 45 c.

Die Anleitung zum qualitativen Nachweise der übrigen Bestandtheile seröser Flüssigkeiten findet man theils §. 190 beim Blute, theils bei den einzelnen Stoffen selbst genau angegeben, worauf wir daher auch hier einfach verweisen.

Ein etwas abweichendes Verfahren verlangt die qualitative Analyse des *Eiters*, insofern derselbe sehr wesentliche Formelemente: die Eiterkörperchen, in sehr grosser Zahl enthält, und hier daher ebenso wie beim Blute eine Trennung der wirklich gelösten Bestandtheile, von den in Form der Eiterkörperchen nur suspendirten, anzustreben ist. Die Lösung dieser Aufgabe stösst aber hier auf ähnliche Schwierigkeiten wie beim Blute. Die Eiterkörperchen haben ein viel geringeres Senkungsvermögen wie die Blutkörperchen, und setzen sich daher nur sehr langsam ab, dennoch lassen sie sich, wenngleich nur sehr schwierig, abfiltriren. Vermischt man den Eiter aber mit verdünnten Lösungen von schwefelsaurem Natron oder von salpetersaurem Baryt, so setzen sie sich rascher ab und lassen sich leichter abfiltriren.

Das klare, gelbliche Eiterserum gekocht, scheidet ein reichliches Coagulum von Serumalbumin ab, enthält aber dann noch einen Eiweissstoff, der aus dem Filtrate von Serumalbumincoagulum durch viel Wasser und etwas Essigsäure ausgefällt werden kann, und sich gegen verdünnte Salzsäure und gegen Kochsalzlösung wie Myosin verhält.

In einigen Fällen wurde im Eiterserum Chondrin und Glutin nachgewiesen. Will man dasselbe auf diese beiden Verbindungen prüfen, so benutzt man das Filtrat von sämmtlichen Eiweissstoffen und verfährt nach §§. 55 und 56.

Die Eiterzellen enthalten Cholesterin, Lecithin, Fette und Albuminstoffe.

In blaugefärbtem Eiter und in durch Eiter blau gefärbtem Verbandleinen ist ein blauer Farbstoff: Pyocyanin genannt, enthalten, den man daraus auf nachstehende Weise gewinnt. Man zieht die Verbandleinen mit schwach ammoniakalischem Wasser aus, schüttelt die erhaltene blaue oder grüne Lösung mit Chloroform, lässt die Chloroformlösung verdunsten, behandelt den Rückstand abermals mit Chloroform, und wiederholt diese

Procedur noch einmal. Man behandelt nun den Rückstand mit Salzsäure, welche mit dem Pyocyanin eine rothe Verbindung einzugehen scheint, überlässt diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, zieht den Rückstand abermals mit Chloroform aus, welches die fremden Stoffe löst, die salzsaure Verbindung des Pyocyanins aber ungelöst lässt. Letztere zerreibt man unter einer Schicht von Chloroform mit etwas Aetzbaryt, wobei das Pyocyanin in das Chloroform übergeht und nach dem Verdunsten des letzteren in blauen Krystallen zurückbleibt. Kürzer erhält man das Pyocyanin, indem man die Verbandstücke mit Wasser extrahirt, dann mit Chloroform schüttelt und diesem den Farbstoff durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser entzieht, wobei die Lösung wieder roth wird; nach der Neutralisation mit Baryt wird sie wieder blau und giebt an Chloroform das Pyocyanin ab, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt. Bezüglich der Eigenschaften vergl. §. 128.

Längere Zeit der Luft ausgesetzt, geht der Eiter zuweilen in saure Gährung über, es bilden sich flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren, ausserdem aber Leucin und Tyrosin. Schlechter Eiter geht rasch in Fäulniss über und enthält dann kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wird Eiter zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Aether, dann mit Alkohol extrahirt und schliesslich mit Wasser ausgekocht, die wässerige Lösung mit Bleiessig ausgefällt, und der durch Schwefelwasserstoff zersetzte Bleiniederschlag mit siedendem absolutem Alkohol ausgezogen, so bleiben nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszuges zu Kugeln vereinigte mikroskopische Nadeln zurück, die eine noch unvollständig gekannte organische Säure (Chlorhodinsäure) sind. Diese Säure ist in Wasser und in Alkohol löslich, nichtflüchtig, schmelzbar und stickstoffhaltig. Ihre wässerige Lösung wird durch Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxyd, Zinnchlorür, durch Gerbsäure und durch Jod gefällt. Chlorwasser erzeugt in ihren Lösungen eine rosenrothe Färbung.

Echinococcenflüssigkeit, welche gewöhnlich zu den serösen Flüssigkeiten gezählt wird, enthält keine Eiweissstoffe, aber Traubenzucker, Inosit und Bernsteinsäure.

§. 211.

Quantitative Analyse seröser Flüssigkeiten.

Die der Gewichtsbestimmung zugänglichen Bestandtheile derartiger Flüssigkeiten sind dieselben, wie die im Blutserum und Blutplasma enthaltenen, es wird daher die quantitative Analyse genau nach denselben Methoden ausgeführt, wie sie beim Blutserum und Blute ausführlich beschrieben sind, auf welche wir daher auch einfach verweisen.

Anhang.

§. 212.

Sperma.

Das Sperma stellt eine schleimige, klebrige, weissliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche dar, welche alsbald nach der Ejaculation gallertig, dann aber wieder dünnflüssig wird. Seine Reaction ist neutral oder schwach alkalisch. An Formelementen enthält das Sperma die Samenfäden (Spermatozoiden), die Samenkörnchen oder Samenzellen und Epithelien.

Seine chemischen Bestandtheile sind: Wasser, ein caseïnähnliches Albuminat, phosphorhaltige organische Körper (Lecithin?, Protagon?) und die Blutsalze, vorwiegend aber phosphorsaure alkalische Erden.

Bei der Fäulniss des Samens bilden sich daher reichliche Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Aus dem frischen Samen scheiden sich aber, namentlich reichlich beim Verdunsten, meist sternförmig gruppirte mikroskopische Krystalle aus, welche dem monoklinometrischen Systeme anzugehören scheinen, und nach ihrem Verhalten jedenfalls organischer und wahrscheinlich eiweissartiger Natur sind. Sie lösen sich weder in Alkohol noch in Aether, wohl aber in Wasser auf.

Eine quantitative Analyse des Sperma müsste sich auf die Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe, etwa noch der Fette und der anorganischen Salze beschränken, und nach den für die serösen Flüssigkeiten überhaupt geltenden Methoden ausgeführt werden.

§. 213.

Schweiss.

Der Schweiss ist eine farblose, mehr oder weniger klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, an den verschiedenen Hauptparthien des Körpers verschiedenem Geruch und deutlich salzigem Geschmack. Seine Reaction ist meist sauer, doch nimmt er bei längerem Stehen an der Luft alkalische Reaction an.

Seine chemischen Bestandtheile sind: Wasser, flüchtige Fettsäuren, Spuren eines Albuminats, Harnstoff und die anorganischen Salze des Blutes, überwiegend aber der Chloralkalien.

In Krankheiten will man im Schweisse aufgefunden haben: Harnsäure, Traubenzucker und Gallenpigment.

Bezüglich des Nachweises dieser Stoffe verweisen wir auf die betreffenden Stoffe selbst, und auf das bei der qualitativen Analyse des Blutes Angegebene; die quantitative Analyse wird nach denselben Methoden wie jene der serösen Flüssigkeiten durchgeführt.

IV.

Analyse der Verdauungssäfte.

§. 214.

Wir zählen hierher Speichel, Magensaft, Bauchspeichel, Galle und Darmsaft, und knüpfen daran auch das in analytischer Beziehung über Erbrochenes und Excremente Anzuführende. Im Allgemeinen ist die chemische Analyse dieser Secrete noch sehr wenig ausgebildet, was einestheils in der unvollkommenen Charakterisirung der Bestandtheile dieser Secrete, anderentheils aber in der Bestandtheilarmuth derselben seinen Grund hat. Eine Ausnahme davon macht die Galle, die wir daher auch voranstellen.

I. Analyse der Galle.

§. 215.

Physikalische Charaktere der Galle.

Die Farbe der Galle ist gelb, grünlich, schön grün (bei den Vögeln), braungrün (Ochsengalle), endlich gelbbraun, oder theerartig schwarz. Ihre Farbe wechselt, namentlich in der Leichengalle der Menschen, vom Blassgelben bis zum Schwarzen und passirt innerhalb dieser Grenzen durch alle Farbennüancen. Auch ihre Consistenz ist sehr verschieden; im Allgemeinen fadenziehend und beim Umschütteln seifenwasserartig schäumend, ist sie zuweilen vollkommen theerartig (bei menschlichen Leichen), zuweilen aber auch wieder sehr dünnflüssig. Demgemäss schwankt natürlich auch ihr specifisches Gewicht. Das mittlere specifische Gewicht der Menschengalle dürfte innerhalb der Grenzen 1,026 bis 1,032 liegen. Der

Geruch der Galle ist ein eigenthümlich-bitterlicher, welcher bei der Ochsengalle mit einem gewissermaassen aromatischen gepaart ist, während bei der Menschengalle dieser aromatische Beigeruch fehlt. Ihr Geschmack ist stark und nachhaltig bitter, bei der Ochsengalle gepaart mit einem süsslich-aromatischen Nachgeschmack; ihre Reaction auf Pflanzenpapiere im frischen Zustande neutral, oder schwach alkalisch. Sie enthält keine wesentlichen Formbestandtheile; die Epithelien und feinkörnigen Molecüle, welche sich bei längerem Stehen aus ihr absetzen, gehören den Ausführungsgängen und den Gallenwegen an. Sedimente von Cholesterin finden sich zuweilen in der Menschengalle. Wird die Galle unter Luftzutritt längere Zeit sich selbst überlassen, so geht sie eine eigenthümliche Zersetzung ein: die Gallengährung, die auch ihre physikalischen Charaktere modificirt; sie wird missfarbig, es entstehen an ihrer Oberfläche sich immer wieder erneuernde infusorielle Häutchen, ihr Geruch wird stinkend, ihre Reaction alkalisch, und es zeigen sich unter dem Mikroskope Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und phosphorsaurem Kalk. In einem weiteren Stadium der Zersetzung und bei niedrigerer Temperatur wird die faulende Galle sauer, und es bilden sich Sedimente von Gallenpigmenten und fetten Säuren.

§. 216.

Chemische Bestandtheile der Galle im Allgemeinen.

Die in der Galle verschiedener Thiere überhaupt nachgewiesenen normalen chemischen Bestandtheile sind folgende:

Wasser, Taurocholsäure, Glykocholsäure, Hyotaurocholsäure, Hyoglykocholsäure, Taurochenocholsäure (alle diese Säuren theils an Natron, theils an Kali gebunden), Cholin, Gallenfarbstoffe, Cholesterin, Fette (Palmitinsäure und Oelsäureglycerid), Seifen (palmitinsaure und ölsaure Alkalien), Glycerinphosphorsäure (Lecithin), Schleim (von der Gallenblase und den Gallengängen stammend), anorganische Salze: Chlornatrium, Chlorkalium, phosphorsaures und kohlensaures (?) Natron, phosphorsaurer Kalk und Bittererde, geringe Mengen von Eisen, Mangan und Kieselerde.

Nicht constante Bestandtheile:

Traubenzucker; denselben beobachteten Frerichs und Stokvis in der Menschengalle; er ist aber keineswegs als ein normaler Bestandtheil der Galle anzusehen und möglicherweise, wie Cl. Bernard glaubt, da, wo er gefunden wurde, erst durch eine nach dem Tode eingetretene Diffusion aus der Leber in die Galle gelangt; Albumin wurde in der Galle von Embryonen zuweilen gefunden.

In der Galle unter Umständen auftretende Bestandtheile, welche als Zersetzungsproducte der normalen anzusehen sind:

Choloidinsäure, Cholsäure, Dyslysin, Taurin, Ammoniak

Eigentliche Fäulnissproducte der Galle sind:
Ammoniak, schweflige Säure, flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Valeriansäure), schwefelsaures Natron, Schwefelammonium, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, phosphorsaurer Kalk.

§. 217.

Chemische Constitution der Galle.

Ochsengalle. Die unzersetzte Ochsengalle besteht im Wesentlichen aus glykocholsaurem und taurocholsaurem Natron, sonach aus den Natronsalzen zweier Säuren, die beide stickstoffhaltig sind und von denen die eine ausserdem noch Schwefel enthält. Die Glykocholsäure enthält die Elemente des Glycins und der Cholsäure minus 2 Aeq. Wasser, die Taurocholsäure die Elemente des Taurins und der Cholsäure minus 2 Aeq. Wasser.

Die Ochsengalle enthält ausserdem Cholesterin, Cholin, Fette, Gallenfarbstoffe, Schleim und die oben aufgeführten anorganischen Salze.

Menschengalle. Die Menschengalle enthält taurocholsaures und glykocholsaures Natron. Nach E. Bischoff würde der Gehalt an glykocholsaurem Natron überwiegen, nach älteren Angaben wäre das Gegentheil der Fall. Im Uebrigen enthält sie, wie die Ochsengalle: Cholesterin, Fette, Gallenblasenschleim, Gallenfarbstoffe (hauptsächlich Bilirubin), und dieselben anorganischen Salze wie die Ochsengalle, sowie häufig Spuren von Kupfer.

Schweinegalle. Die Schweinegalle enthält hyoglykocholsaures und sehr wenig hyotaurocholsaures Natron; im Uebrigen dieselben Bestandtheile wie die Ochsen- und Menschengalle. Die Hyoglykocholsäure enthält die Elemente des Glycins und der Hycholsäure minus 2 Aeq. Wasser, die Hyotaurocholsäure die Elemente des Taurins und der Hyocholsäure minus 2 Aeq. Wasser. Ausserdem fand Strecker in der Schweinegalle Cholin und Glycerinphosphorsäure (aus Lecithin? Protagon? entstanden) und phosphorhaltiges Fett.

Hundegalle. Dieselbe enthält nur taurocholsaures Natron, neben den übrigen mit anderen Gallen übereinstimmenden Bestandtheilen (Hoppe-Seyler).

Schafgalle. Es sind darin taurocholsaures und glykocholsaures Natron nachgewiesen, doch waltet erstere Verbindung vor. Die sonstigen Bestandtheile sind die gleichen wie bei den übrigen Gallen.

Gänsegalle. Die Gänsegalle enthält chenotaurocholsaures Natron, aber wahrscheinlich noch das Natronsalz einer anderen Gallensäure, ferner einen weissen, in Nadeln krystallisirenden, neutralen, in

Salzsäure und Kalilauge unlöslichen Körper, und die Glyceride vorwiegend flüchtiger Fettsäuren. Im Uebrigen die gleichen Bestandtheile, wie die übrigen Gallen (Heintz und Wislicenus).

Fischgalle. Die Galle von Fischen (untersucht sind die Gallen von *Acipenser*, *Gadus morrhua*, *Pleuronectes maximus*, *Esox Lucius*, *Perca fluviatilis*, *Silurus*) enthält fast nur taurocholsaure Alkalien, doch scheinen darin auch geringe Mengen von glykocholsauren Salzen vorzukommen (Scherer, Schlossberger). Da die Galle der Seefische fast nur Kali und beinahe kein Natron enthält, so müssen darin die Gallensäuren als Kalisalze enthalten sein, während die Galle der Süsswasserfische Kali und Natron, und zwar letzteres in überwiegender Menge führt, daher auch wahrscheinlich neben taurocholsaurem Kali überwiegend taurocholsaures Natron enthält (Strecker). Diese Vertheilung des Kalis und Natrons ist merkwürdig. Auch in der Galle der Schildkröten (bei *Emys geographica* und *Emys insculpata*) fand Wetherill Kali und Natron und zwar ersteres überwiegend, ebensowohl bei der Süsswasserschildkröte (*Emys geographica*), wie bei der Seeschildkröte (*Emys insculpata*).

Schlangengalle. Die Galle von Schlangen (untersucht von *Boa Anacondo*, *Python vittatus* und *Python tigris*) scheint nach den Untersuchungen von Schlieper und Schlossberger nur taurocholsaures Natron zu enthalten.

Galle des Känguruhs. Nach der Untersuchung von Schlossberger gehört die Galle des Känguruhs zu den schwefelärmsten Gallen, sie enthält daher wenig taurocholsaure Salze; ob die sonst darin vorkommende Säure, wie es allerdings wahrscheinlich wäre, Glykocholsäure ist, wurde nicht ermittelt.

§. 218.

Abnorme, unter pathologischen Verhältnissen in der Galle auftretende Bestandtheile.

Harnstoff (nach Nierenexstirpation, Cholera, Morbus Brighti), Milchsäure (in saurer Galle), Leucin und Tyrosin (bei Typhus), Blut und Eiter, Zucker (bei Diabetes mellitus (Neukomm). Albumin findet sich in der Galle von Thieren, nach Einspritzung von so viel Wasser in die Venen, dass der Urin eiweisshaltig wird.

Von dem Körper von aussen zugeführten Stoffen gehen nach den vorhandenen Beobachtungen folgende in die Galle nach kürzerer oder längerer Zeit über: Antimon, Arsenik, Kupfer, Jodkalium, Ferrocyankalium und Zink. Nach Cl. Bernard geht in die Venen injicirter Zucker in die Galle über nach den Versuchen von Mosler erst dann, wenn dem Blute extreme Zuckermengen zugeführt werden; Rohrzucker geht verhältnissmässig leichter in die Galle über wie Krümelzucker.

§. 219.

Allgemeines chemisches Verhalten der Galle.

Normale Galle, wie bereits erwähnt, neutral oder sehr schwach alkalisch, gerinnt nicht beim Kochen, zeigt aber während des Abdampfens eine ähnliche Erscheinung wie die Milch, sie überzieht sich nämlich mit einer Haut, die sich nach dem Abnehmen stets wieder erneuert. Wird die frische Galle mit Alkohol oder mit Essigsäure vermischt, so scheidet sich ein mehr oder weniger durch Gallenfarbstoff tingirter Schleim ab; die durch Alkohol von Schleim befreite frische Galle aber wird, mit Ausnahme jener der Schweine, durch Essigsäure und andere organische Säuren nicht gefällt. Die von Schleim befreite Galle setzt auf Zusatz von Salz- und Schwefelsäure einen harzartigen Körper ab, der in Wasser sich wieder löst. Vermischt man die Galle mit wenig Schwefelsäure und überlässt sie in gelinder Wärme einige Zeit der Ruhe, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit feinen Krystallen, die aus Talgsäure und Palmitinsäure (bei der Ochsengalle) bestehen sollen. Der durch Ausziehen mit Alkohol von Schleim befreite Gallenrückstand lässt sich durch Knochenkohle vollständig entfärben und giebt mit Aether einen pflasterartigen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen in sternförmig gruppirte weisse Nadeln verwandelt. Dampft man dagegen die alkoholische Lösung bis zur Trockne ab, so bleibt ein weisser amorpher Rückstand, der in Wasser und Alkohol vollkommen löslich ist, an Aether aber nur geringe Mengen von Fett und Cholesterin abgiebt. Auch dieser Rückstand verwandelt sich, wenn er bei 110 bis 120° C. getrocknet worden ist, beim Uebergiessen mit Aether nach einiger Zeit in seidenglänzende Krystallnadeln (Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natron).

Dampft man Ochsengalle bis nahe zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, filtrirt, destillirt den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Kalkmilch, so fällt ein Theil der Farbstoffe heraus; das meist nur schwach gefärbte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt, erstarrt meist nach einigen Stunden zu einem Krystallbrei von Glykocholsäure. Zuweilen aber setzt sich dabei ein harzig-öliger Niederschlag ab, der jedoch gleichfalls nach längerer oder kürzerer Zeit sich in Krystalle von Glykocholsäure verwandelt.

Setzt man zur Galle Bleizuckerlösung, so entsteht ein anfangs schleimiger, gefärbter Niederschlag, der sich bei ruhigem Stehen sehr zusammenzieht; er besteht aus Schleim, Farbstoff und glykocholsaurem Bleioxyd. Das Filtrat reagirt sauer und giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag: basisch glykocholsaures und taurocholsaures Bleioxyd, der bald pflasterartig wird; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz

von Ammoniak von Neuem einen geringen Niederschlag und es bleibt ein kleiner Theil der organischen Substanz der Galle in Lösung.

Alle bis jetzt untersuchten Gallen zeigen die Pettenkofer'sche Gallenreaction. Vergl. §. 103.

Wird Galle mit Salzsäure gekocht, so zerfällt sie in Choloidinsäure, Taurin und Ammoniak: erstere verwandelt sich nach sehr langem Kochen in eine unlösliche, harzartige Substanz: das Dyslysin. Durch Behandlung mit Alkalien liefert sie Cholsäure. Durch die Fäulniss: die Gallengährung, werden dieselben Zersetzungsproducte erhalten: Cholsäure, Choloidinsäure, Taurin, und wahrscheinlich als secundäres Zersetzungsproduct des Glycins: Ammoniak. Wird die Fäulniss länger unterhalten und beobachtet, so erleidet das Gallenpigment Veränderungen und schlägt sich theilweise nieder, es zerfällt endlich auch das Taurin und zwar in schwefelsaures Natron und schweflig- oder unterschwefligsaure Verbindungen. Auch flüchtige Säuren werden bei der Fäulniss der Galle gebildet, namentlich Essig- und Valeriansäure. Während des Lebensprocesses wird auf dem Wege durch den Darmcanal ein Theil der Galle in Choloidinsäure, Dyslysin, Taurin und Ammoniak zerlegt.

Schweinegalle giebt, mit krystallisirtem schwefelsaurem Natron in hinreichender Menge versetzt, einen flockigen Niederschlag von hyoglykocholsaurem Alkali. Der Niederschlag ist in Wasser wieder leicht löslich. Andere Gallen geben diesen Niederschlag nicht (Hoppe-Seyler).

Schüttelt man die Galle von Menschen oder fleischfressenden Thieren mit Chloroform, so geht ein Theil des Cholesterins und Bilirubins in Lösung, und scheidet sich nach dem Verdunsten der Chloroformlösung in Krystallen aus.

§. 220.

Qualitative Analyse der Galle.

Der Nachweis der Normalbestandtheile der Galle verschiedener Thiere fällt mit ihrer Darstellung zusammen, und ist dazu im ersten Theile dieses Werkchens bei den betreffenden Verbindungen Anleitung gegeben. Wir begnügen uns daher hier damit, die Methoden für den Nachweis der wichtigeren abnormen Gallenbestandtheile zu beschreiben.

1. Nachweis des Albumins.

1. Die Galle, nöthigerweise mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Essigsäure neutralisirt, wird zum Kochen erhitzt; ist Albumin zugegen, so findet die Bildung eines Coagulums statt.

c. Galle wird mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol gefällt, der Niederschlag von Gallenblasenschleim und Pigment abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, und dann mit concentrirter Essigsäure extrahirt,

welche den Schleim ungelöst lässt, während Albumin in Lösung geht. Die filtrirte essigsaure Lösung wird auf ein kleines Volumen verdunstet und mit concentrirter Glaubersalzlösung vermischt; war Albumin zugegen, so scheidet es sich in weissen Flocken aus (Hoppe-Seyler).

2. Nachweis des Traubenzuckers.

Galle wird bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, hierauf mit Weingeist im Ueberschusse vermischt, vom Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat durch Knochenkohle entfärbt, abermals filtrirt, der Weingeist abdestillirt, und der Rückstand mittelst der Trommer'schen oder der Böttcher'schen Probe, vergl. §. 64, auf Zucker geprüft.

3. Nachweis des Harnstoffs.

Man verdunstet die Galle im Wasserbade zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, und fällt mit einem grossen Ueberschusse von Aether. Man lässt 24 Stunden stehen, giesst dann die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, destillirt den Aether im Wasserbade ab und verdunstet (ebenfalls im Wasserbade) zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf, filtrirt, verdunstet bis auf ein kleines Volumen und verfährt im Uebrigen wie §. 106, S. 207 angegeben.

4. Nachweis des Leucins und Tyrosins.

Man verdunstet die Galle bis zur Syrupsconsistenz, vermischt mit überschüssigem Weingeist, erwärmt, filtrirt, verjagt aus dem Filtrate den Weingeist durch Erwärmen, und fällt mit Bleiessig und Ammoniak vollständig aus, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, entbleit das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt vom Schwefelblei ab, und dampft zur Krystallisation ein. Ausgeschiedene Krystalle prüft man mikroskopisch und chemisch nach §§. 114 und 115.

5. Nachweis flüchtiger Fettsäuren.

Galle wird zur Syrupsconsistenz verdunstet, der Rückstand mit Alkohol im Ueberschuss versetzt, filtrirt, aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt, und die rückständige wässerige Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Aetzbaryt 12 Stunden lang gekocht; man fällt sodann Cholsäure und überschüssigen Baryt durch verdünnte Schwefelsäure aus, und unterwirft das saure Filtrat der Destillation. Im Filtrate werden die flüchtigen Fettsäuren nach §§. 73, S. 144 und 77, S. 148 nachgewiesen und getrennt.

6. Nachweis des Taurins.

Das Taurin ist kein Bestandtheil der frischen Galle, sondern bildet sich erst in Folge der Gallengährung aus der Taurocholsäure; vergl. §. 99. Es kann sich daher auch nur bei der Gährung solcher Gallen bilden, welche die letztgenannte Säure enthalten. Der Nachweis des Taurins kann daher

einerseits darüber Aufschluss geben, ob eine Taurocholsäure enthaltende Galle bereits in Zersetzung begriffen ist, und andererseits, ob die Galle eine solche ist, die in unzersetztem Zustande Taurocholsäure enthielt. Zum Nachweis des Taurins verfährt man wie folgt: Die Galle wird im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, vom Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat durch Verdunsten von Alkohol befreit und mit Essigsäure versetzt. Der Niederschlag von Choloidinsäure oder auch wohl Cholsäure wird abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Weingeist behandelt, der das Taurin ungelöst lässt. Die Krystalle werden mikroskopisch und chemisch nach §. 117 näher geprüft.

§. 221.

Quantitative Analyse der Galle.

Da man eine Untersuchung der Galle in der Regel nur nach dem Tode des betreffenden Individuums vornehmen kann, so ist vor Allem zu bemerken, dass man sich die Galle in solchem Falle verschafft, indem man die Gallenblase von der Leber trennt, dann an ihrem Halse unterbindet, nun dieselbe durch einen Schnitt an ihrem Grunde mit der Scheere öffnet, und die Galle in eine darunter gestellte Porzellanschale oder ein Cylinderglas abfliessen lässt, wobei man ihren Abfluss durch gelindes Drücken und Streichen befördert. Man prüft sodann ihre physikalischen und mikroskopischen Charaktere, stellt, wo es nöthig scheint, die qualitativ-chemische Untersuchung auf ungewöhnliche Bestandtheile an, und schreitet zur quantitativen Analyse.

1. Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe im Allgemeinen.

Eine gewogene Quantität Galle, etwa 15 bis 18 Grm., wird in einem genau gewogenen Porzellanschälchen zuerst im Wasser- oder Sandbade abgedampft, und dann der Rückstand so lange bei 110 bis 120° C. im Luftbade getrocknet, bis er bei wiederholten Wägungen keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Man notirt das Gewicht, zieht davon das Gewicht der Schale ab, und erhält das Gewicht der festen Stoffe im Allgemeinen, welche als solche in Rechnung gebracht werden. Der Gewichtsverlust, welchen die Galle durch das Abdampfen und Trocknen erlitten hat, ist gleich dem Gewichte des Wassers.

2. Bestimmung der Fette.

Der in 1. erhaltene vollkommen trockene Gallenrückstand wird in einem erwärmten Mörser zu feinem Pulver zerrieben, ein Theil davon in ein genau gewogenes Glaskölbchen gebracht, und durch Wägung desselben

sammt dem Gallenpulver, nach Abzug des Gewichts des Kölbchens jenes des Gallenpulvers erhalten. Man zieht nun letzteres im Glaskölbchen so lange mit kochendem Aether aus, bis ein Tröpfchen des letzteren auf einem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand mehr hinterlässt, lässt dann absetzen, giesst den letzten Aether zu dem Uebrigen und verdunstet die gesammelten ätherischen Auszüge in einem gewogenen ziemlich hochwandigen Becherglase. Der Rückstand ist gleich dem Gewichte der Fette und des Cholesterins, kann aber möglicherweise auch gewisse in Aether lösliche Zersetzungsproducte der Galle enthalten. Er muss daher mit wässerigem Weingeist behandelt, und der weingeistige Auszug ebenfalls abgedampft werden. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser zu wägen, und von dem Rückstande des Aetherauszuges vor der Berechnung der Fette abzuziehen.

3. Bestimmung des Gallenblasenschleims.

Der von Fett befreite, im Glaskölbchen befindliche Gallenrückstand wird so lange mit kochendem, starkem Weingeist behandelt, wie derselbe noch etwas aufnimmt, die alkoholischen Auszüge durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, und endlich der vollkommen erschöpfte Rückstand auf selbes gebracht, mit heissem Alkohol ausgewaschen, getrocknet (bei 100° C.) und gewogen. Nach Abzug des bekannten Gewichtes des Filters erhält man jenes des Schleims mit etwas Farbstoff.

4. Bestimmung der Gallensäuren.

Das in 3. erhaltene alkoholische Filtrat verdunstet man in einer gewogenen Porzellanschale und trocknet den Rückstand so lange im Luftbade bei 120° C., als derselbe noch an Gewicht abnimmt. Man wägt, und erhält nach Abzug des Gewichts der Porzellanschale jenes der Gallensäuren mit etwas Farbstoff.

5. Bestimmung der feuerbeständigen Salze.

Man verwendet dazu einen Theil des in 1. erhaltenen Gallenrückstandes, wenn man eine genügende Menge Galle eingedampft hat, um aus einem Theile des Rückstandes eine wägbare und namentlich weiter zerlegbare Menge Asche zu erhalten. Ist dies jedoch nicht der Fall und hat man überhaupt hinreichendes Material, so dampft man eine gewogene Menge Galle eigens für die Bestimmung der feuerbeständigen Salze zur Trockne ab und verfährt bei der Einäscherung des Rückstandes in beiden Fällen gerade so, wie beim Blute und Harne angegeben. Auch die Trennung der Salze in lösliche und unlösliche, sowie ihre weitere Scheidung geschieht in gleicher Weise.

6. Bestimmung des festen Rückstandes, des Mucins, der Gallensäuren, der Fette, des Cholesterins und Lecithins nach Hoppe-Seyler.

20 bis 30 Grm. Galle werden in einer tarirten Schale genau gewogen, abgedampft, der Rückstand bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet und hieraus, wie sub 1 der feste Gallenrückstand und das Wasser gefunden.

a. Der Rückstand wird sodann mit absolutem Alkohol erschöpft, durch ein bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, das gesammte ungelöst Bleibende auf das Filter gebracht und auf demselben so lange mit Alkohol nachgewaschen, als sich noch etwas löst. Das ungelöst Bleibende: Mucin mit etwas Pigment und unlöslichen Salzen, wird im Filter bei 110° C. getrocknet und gewogen, und nach Abzug des Gewichtes des Filters jenes der oben genannten Bestandtheile erhalten.

Ist der Aschengehalt des Filters bekannt, oder hat man zum Filter schwedisches, aschenfreies Filtrirpapier benutzt, so kann man den Rückstand in einer Platinschale veraschen, und erfährt damit das Gewicht der unlöslichen Salze.

b. Das alkoholische Filtrat, natürlich mit dem zum Auswaschen verwendeten Alkohol vereinigt, wird im Wasserbade auf ein kleines Volumen concentrirt, in einen Glascylinder gebracht, mit etwas Alkohol nachgespült, mit einem grossen Ueberschusse von Aether versetzt und einige Tage zur völligen Klärung stehen gelassen. Der im Verlaufe dieser Zeit gebildete Absatz enthält die Salze der Gallensäuren, während Cholesterin, Lecithin und Fett in die ätherische Lösung gehen.

c. Man giesst die Aetherlösung in einen Destillationskolben ab, spült noch ein paar Mal mit Aether nach, destillirt den Aether bei guter Kühlung aus dem Wasserbade ab, verdunstet den Rückstand in einem gewogenen, kleinen Becherglase zur Trockne, trocknet bis zum constanten Gewichte im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure, und erhält so nach Abzug des Gewichtes des Becherglases jenes des Cholesterins, Fettes und Lecithins.

d. Um Cholesterin von Fett und Lecithin zu trennen, übergiesst man den Rückstand im Becherglase mit einer Auflösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, erhält die Mischung auf dem Wasserbade ein paar Stunden im schwachen Sieden und verdunstet den Alkohol. Fette und Lecithin werden bei dieser Procedur verseift, während das Cholesterin nicht verändert wird. Der Rückstand, mit nicht zu wenig Wasser gemischt, wird dann in einem Stöpselcylinder wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Chlolesterin aufnimmt. Die vereinigten Aetherauszüge werden destillirt; nachdem der grösste Theil des Aethers abdestillirt ist, wird der Rückstand in ein kleines Becherglas gebracht, mit etwas Alkohol und Aether nachgespült und hierauf im Wasserbade verdunstet, wobei Cholesterin mit wenig Seife verunreinigt zurückbleibt; letztere kann durch Waschen des Rückstandes mit wenig Wasser leicht entfernt werden. Das dann

ziemlich reine Cholesterin wird bei 100° C. getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Gewichts des Becherglases erfährt man so jenes des Cholesterins, und zieht man dieses von dem früher collectiv bestimmten Gewichte des Lecithins + Fett + Cholesterin ab, so erfährt man jenes der Fette und des Lecithins.

e. Der unter b. durch Fällung mit einem Ueberschusse von Aether erhaltene Absatz von gallensauren Salzen wird in etwas Alkohol gelöst, die Lösung in eine tarirte kleine Porzellanschale gebracht, mit etwas Alkohol nachgespült, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, und der Rückstand bei 100° C. im Luftbade so lange getrocknet, als noch Gewichtsabnahme stattfindet. Nach Abzug des Gewichts der Schale erhält man jenes der gallensauren Salze (tauro- und glykocholsaure Alkalien).

Ein von Hoppe-Seyler angegebenes Verfahren zur Trennung der Glyko- und Taurocholsäure, schon theoretisch nicht unanfechtbar, ist im hohen Grade umständlich, stösst bei der Ausführung auf manche oft nicht zu beseitigende Schwierigkeiten, und liefert wenig sichere Resultate. Sie gründet sich darauf, dass Glyko- und Taurocholsäure durch Kochen mit Kali in Cholsäure und Taurin resp. Glycin vollkommen gespalten, Taurin und Cholsäure aber durch weiteres Erhitzen mit Kali nicht verändert werden, und darauf, dass durch Aether gefällte Cholsäure in Wasser so gut wie unlöslich ist. Man bestimmt die Circumpolarisation in der alkoholischen Lösung der Gallensäuren, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre, fällt die gebildete Cholsäure durch Salzsäure, verwandelt sie in die krystallisirte und in Wasser wenig lösliche Modification durch Behandlung mit Aether, wäscht mit Wasser, löst in Alkohol und trocknet und wägt die auskrystallisirte Cholsäure. In der wässerigen salzsauren Flüssigkeit, welche von der ausgefällten Cholsäure abfiltrirt ist, bestimmt man den Schwefelgehalt durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Salpeter, als schwefelsauren Baryt. Da der Schwefel nur von dem Taurin resp. von der Taurocholsäure abstammt, erfährt man so die Menge der Taurocholsäure und der davon abstammenden Cholsäure. Ein Ueberschuss der direct bestimmten Cholsäure muss dann auf Glykocholsäure bezogen werden. 100 Thle. schwefelsauren Baryts entsprechen 220,86 Thln. Taurocholsäure, 100 Thle. Taurocholsäure entsprechen 79,22 Thln. Cholsäure; 100 Thle. Cholsäure entsprechen 113,98 Thln. Glykocholsäure.

Die Circumpolarisation bietet eine Controle dieser analytischen Methode dar. Ist a die beobachtete Drehung in Graden für gelbes Licht bei 1 Decimeter langer Schicht der Flüssigkeit, m der berechnete Gehalt an Taurocholsäure, so ist n, der Gehalt der Flüssigkeit an Glykocholsäure:

$$\frac{100 \,.\, a - m \,.\, 25{,}3}{27{,}6}$$

25,3° ist die specifische Drehung der an Natron gebundenen Taurocholsäure in alkoholischer Lösung für gelbes Licht, 27,6° jene der Glykocholsäure.

§. 222.

Bestimmung des Schwefelgehalts der Galle.

Da die Galle nach übereinstimmenden Beobachtungen keine, oder höchstens nur Spuren schwefelsaurer Salze enthält, so muss der in der Asche der Galle in der Form schwefelsaurer Alkalien gefundene Schwefel von schwefelhaltigen organischen Gallenbestandtheilen abstammen. Die bisher bekannten derartigen Bestandtheile sind Taurocholsäure, Hyotau-

rocholsäure (nur in der Schweinegalle beobachtet) und Chenotaurocholsäure (in der Gänsegalle). Mit Ausnahme der Schweine- und Gänsegalle scheinen alle übrigen Gallen Taurocholsäure, mit oder ohne Glykocholsäure zu enthalten, von denen letztere bekanntlich, vergl. §. 98, keinen Schwefel enthält. Man kann daher aus dem Schwefelgehalte des Alkoholextractes der Galle, den Gehalt derselben an Taurocholsäure, oder eventuell an Hyo- oder Chenotaurocholsäure schätzen, da der Schwefelgehalt dieser Säuren bekannt ist.

In diesem Sinne können Schwefelbestimmungen der Galle verschiedener Thiere von Werth sein und auch namentlich darüber Aufschluss geben, ob neben Taurocholsäure gleichzeitig Glykocholsäure vorhanden ist.

Man benutzt zur Schwefelbestimmung zweckmässig gereinigte, d. h. von Mucin, Fett, Farbstoffen und den Salzen befreite Galle, welche man sich auf folgende Art darstellt:

Galle wird im Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Alkohol von 0,83 spec. Gewicht erschöpft, das alkoholische Filtrat durch Knochenkohle entfärbt, abermals filtrirt, der Alkohol im Wasserbade verjagt, der Rückstand, mit etwas Wasser vermischt, in einem Stöpselcylinder so oft mit erneuerten Parthien Aether geschüttelt, bis letzterer auf einem Uhrglase verdunstet keinen fettigen Rückstand mehr hinterlässt, die wässerige Schicht dann durch einen Scheidetrichter vom Aether getrennt, im Wasserbade abgedampft, und schliesslich der Rückstand bei 110° C. so lange getrocknet, als noch Gewichtsabnahme stattfindet.

Ausführung.

Man bringt einige Stücke vollkommen schwefelsäurefreies Kalihydrat*) in eine geräumige Silberschale, fügt $^1/_8$ chemisch-reinen, schwefelsäurefreien Salpeter hinzu und schmilzt beide unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammen. Nach dem Erkalten bringt man die abgewogene (etwa 0,4 bis 0,6 Grm. betragende) Menge der feingepulverten, vorher noch sorgfältig getrockneten, gereinigten Galle hinzu, schmilzt über der Lampe, rührt mit einem Silberspatel um, und setzt das Schmelzen bei verstärkter Hitze fort, bis die Masse weiss geworden und daher alle Kohle verbrannt ist. Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas gepulverten Salpeter hinzu. Man lässt hierauf erkalten, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt nöthigenfalls durch ein kleines Filterchen, und übersättigt die nicht zu concentrirte Lösung in einem geräumigen, mit einer Glasschale bedeckten Becherglase mit Salzsäure, erwärmt und fällt mit Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Den Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bringt man, nachdem er sich klar abgesetzt hat, auf ein Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, und wäscht ihn mit kochend heissem

*) Schwefelsäurefreies Aetzkali stellt man sich dar, indem man das gewöhnliche Aetzkali mit Alkohol übergiesst, die sich bildende obere Schicht — die alkoholische Lösung des Kalihydrats — in einer Silberschale zur Trockne verdampft und den Rückstand schmilzt.

Wasser anfänglich durch Decantation, dann auf dem Filter selbst so lange aus, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrats, auf Platinblech verdunstet, keinen bemerkbaren Rückstand hinterlässt. Man trocknet ihn dann im Filter, bringt ihn möglichst vollständig in einen Platintiegel, wobei man die an dem Filter haftenden Theilchen des Niederschlages durch vorsichtiges Reiben ebenfalls in den Tiegel zu bringen sucht, glüht den Niederschlag im bedeckten Platintiegel, verbrennt das Filter auf dem Tiegeldeckel vollständig, vereinigt die Filterasche mit dem Niederschlage im Tiegel, glüht abermals, lässt erkalten, und wägt. Hierauf bringt man einige Tropfen Salzsäure in den Tiegel, fügt kochendheisses Wasser hinzu, rührt mit einem dünnen Glasstäbchen um, spült dieses ab und erwärmt noch einige Zeit gelinde. Man giesst jetzt die fast klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag, so wiederholt man das Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser, bis das Waschwasser durch Schwefelsäure nicht weiter getrübt wird. Man trocknet nunmehr den im Tiegel befindlichen Niederschlag, sowie das kleine Filter, verbrennt dies auf dem Deckel, glüht zuletzt den ganzen Tiegel und wägt. Nach Abzug des Gewichtes des Tiegels und der Filterasche erhält man jenes des schwefelsauren Baryts und berechnet daraus den Schwefel. 116,5 Gewthle. schwefelsaurer Baryt entsprechen 16 Gewthln. Schwefel.

Ueber die Vorsichtsmaassregeln bei dem Sammeln und Auswaschen des Niederschlags, sowie beim Glühen desselben und bei dem Verbrennen des Filters, vergl. Fresenius, Quantitative Analyse, 5. Aufl., §§. 101, 1.a. und 132, I. 1.

Wenn man die nach Hoppe-Seyler, §. 221, e., erhaltenen Gallensäuren nach dem Trocknen bei 110° C. bis zum constanten Gewichte zur Schwefelbestimmung verwendet, so kann man aus dem gefundenen Schwefelgehalte mit noch grösserer Sicherheit den Gehalt an Taurocholsäure berechnen, und aus diesem indirect, aus der Differenz, den Gehalt an Glykocholsäure finden.

II. Analyse des Speichels.

§. 223.

Der sogenannte gemischte Speichel, oder der Speichel nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche, ist eine Mischung verschiedener Secrete, nämlich der eigentlichen Speicheldrüsen, der Submaxillar-, Sublingualdrüsen und der Parotis einerseits, und der kleineren Drüsen der Mundschleimhaut andererseits.

Physikalische Charaktere des gemischten Speichels des Menschen. Derselbe stellt eine bläuliche, schwach fadenziehende Flüssigkeit dar,

deren specifisches Gewicht zwischen 1,004 bis 1,006 zu schwanken scheint. Seine Reaction ist häufig alkalisch, doch wird er unter pathologischen Verhältnissen auch sauer reagirend befunden. Beim Stehen setzt sich daraus ein Sediment ab, welches aus den Formelementen des Speichels: Pflasterepithelien und Speichelkörperchen besteht. Vergl. Abbild. bei Funke, Atl., 2. Aufl., Taf. XIV., Fig. 1.

Die physikalischen Charaktere des Submaxillar- und Sublingualspeichels sind ähnliche, nur ist letzterer sehr zähe und fadenziehend, fast so klebrig wie Leim, während der Parotidenspeichel dünnflüssiger und nicht fadenziehend ist. Alle diese Secrete reagiren unter normalen Verhältnissen alkalisch.

§. 224.

Normale, constante Bestandtheile des Speichels.

Diese sind: Wasser, Mucin (beim gemischten Speichel), Albumin, ein Fermentkörper: das sogenannte Ptyalin, Fette, Rhodankalium (soll im Submaxillardrüsenspeichel fehlen) und anorganische Salze, worunter Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaures Kali, phosphorsaure Salze der Alkalien und alkalischen Erden, und phosphorsaures Eisenoxyd.

Im Parotidenspeichel der Pferde wurde ausserdem constant nachgewiesen: Harnstoff, Kali, Natron und Kalk in Verbindung mit Kohlensäure und einer dem Paraglobulin ähnlichen stickstoffhaltigen organischen Substanz, sowie eine an Kali gebundene flüchtige Fettsäure. Mucin enthält der Parotidenspeichel nicht, daher er auch keine fadenziehende Consistenz zeigt.

§. 225.

Nicht constante Bestandtheile des Speichels.

Als solche sind zu betrachten: Harnstoff, Traubenzucker, Gallenpigment, Milchsäure, Leucin.

Mit Ausnahme des Harnstoffs wurden diese Bestandtheile nur unter pathologischen Verhältnissen nachgewiesen, oder ihre Gegenwart aus mehr oder minder beweisenden Reactionen erschlossen.

Von aussen dem Organismus einverleibt, gehen nach den bisherigen Erfahrungen nach kürzerer oder längerer Zeit in den Speichel über:

Jodmetalle und freies Jod, letzteres als Jodalkalimetall, Brom und Brommetalle, Quecksilber (bei Salivation in Folge des Gebrauchs von Mercurialien und bei Mercurialcachexie).

§. 226.

Allgemeines chemisches Verhalten des Speichels.

Der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, wird der Speichel trübe, und beim Parotidenspeichel verschwindet die durch Kochen hervorgerufene Trübung auf Zusatz von Salpetersäure nicht.

Aus Submaxillarspeichel wird nach dem Verdünnen mit viel Wasser durch Einleiten von Kohlensäure ein Albuminat in feinen Flocken niedergeschlagen, welches sich beim Schütteln mit Luft wieder auflöst.

Erwärmt man Speichel mit Essigsäure, so bildet sich ebenfalls flockige Trübung durch die Ausscheidung eines Albuminats.

Alkohol fällt aus dem Speichel weisse Flocken von Mucin und Albuminaten. Eisenchlorid ruft dunkelrothe Färbung des Speichels in Folge der Bildung von Eisenrhodanür hervor.

Gefällt wird ferner der Speichel durch Gerbsäure, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid.

Ferrocyankalium, Salzsäure, Schwefelsäure, Kali, Ammoniak und Alaun geben dagegen weder Trübung noch Niederschlag.

Parotidenspeichel trübt sich an der Luft wie Kalkwasser, und setzt ein Sediment von kohlensaurem Kalk ab. Neben dem kohlensauren Kalk fällt eine organische Materie (nicht näher studirt) heraus.

Behandelt man mit viel Wasser gekochte Stärke mit Speichel (etwa 1 Thl. Speichel auf 3 Thle. der Stärkemischung) in der Kälte, oder noch besser bei 35° bis 40° C., so wird oft schon nach wenig Minuten, jedenfalls aber nach Stunden ein Theil der Stärke in Traubenzucker verwandelt; die filtrirte Lösung giebt dann sämmtliche Reactionen des Traubenzuckers. Ebenso wird Glykogen durch Speichel mehr oder weniger rasch in Zucker verwandelt. Bei längerem Stehen an der Luft verliert der Speichel allmählich seine zuckerbildende Kraft.

§. 227.

Qualitative Analyse des Speichels.

Bei der geringen Anzahl chemisch scharf charakterisirter Speichelbestandtheile beschränkt sich die qualitative Analyse des Speichels auf den Nachweis der Albuminate, des Rhodankaliums, des sogenannten Ptyalins, der Fette und der anorganischen Salze; dazu findet sich aber die Anleitung theils im vorigen Paragraphen, theils bei den einzelnen Stoffen selbst im ersten Theile dieses Werkchens angegeben. Die anorganischen Bestandtheile weist man am besten in der Asche nach, und zwar nach einer, weiter unten §. 279 anzugebenden Methode.

Jodmetalle und Brommetalle können ohne Weiteres im filtrirten Speichel durch die beim Harn, §. 145, 1. u. 2, angegebenen Reagentien nachgewiesen werden; zum Nachweise des Quecksilbers empfiehlt sich dasselbe Verfahren, welches für den Nachweis des Quecksilbers im Harn, §. 145 3, umständlich angegeben.

Harnstoff, Traubenzucker, Gallenpigment, Milchsäure und Leucin werden nach dem bei serösen Flüssigkeiten zu befolgenden Verfahren aufgesucht.

§. 228.

Quantitative Analyse des Speichels.

Die quantitative Analyse des Speichels beschränkt sich der Natur der Sache nach auf die Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe im Allgemeinen und der anorganischen Salze, auf die Bestimmung der Epithelien incl. des unlöslichen Mucins, etwa noch der Fette, endlich des Rhodankaliums.

1. Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze.

Sie wird gerade so wie bei serösen Flüssigkeiten ausgeführt, indem eine gewogene Menge Speichel zur Trockne verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen bei 110° C. gewogen wird. Er ist gleich den festen Stoffen des Speichels im Allgemeinen, der Gewichtsverlust gleich dem Gewichte des Wassers. Wird der Rückstand verascht und die Asche gewogen, so erhält man das Gesammtgewicht der feuerbeständigen Salze. Eine weitere Trennung derselben kann nach der Methode versucht werden, die beim Blutserum angegeben ist.

2. Bestimmung der Epithelien und des unlöslichen Mucins.

Eine gewogene Quantität Speichel wird im Wasserbade beinahe zur Trockne abgedampft; man setzt einige Tropfen Essigsäure hinzu, wodurch das Mucin unlöslich wird, sammelt letzteres sammt den Epithelien, die bei dieser Behandlung ebenfalls ungelöst bleiben, auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit wenig Wasser (unter Anwendung der Wasserluftpumpe oder des Zweiflaschenapparates Fig. 2) aus, trocknet bei 110° C. und wägt. Nach Abzug des Gewichtes des Filters erhält man das der Epithelien und des Mucins.

3. Bestimmung des Rhodankaliums.

Eine gewogene (möglichst grosse) Menge Speichel wird filtrirt, was unter Anwendung der Wasserluftpumpe oder des Zweiflaschenapparats ohne Schwierigkeit von statten geht. Der Rückstand auf dem Filter wird mit etwas Wasser nachgewaschen, Filtrat und Waschwasser im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der

alkoholische Auszug ebenfalls eingedampft und der resultirende Rückstand wieder in Wasser gelöst.

Die wässerige Lösung bringt man in ein geräumiges Becherglas, fügt chlorsaures Kali in Kryställchen hinzu, erhitzt zum Kochen und versetzt die heisse Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch aller Schwefel des Rhodankaliums in Schwefelsäure verwandelt wird. Man fährt dann fort zu erwärmen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, filtrirt nöthigenfalls durch ein kleines Filterchen, fällt mit Chlorbaryum und verfährt im Uebrigen zur Bestimmung des schwefelsauren Baryts genau so, wie es in §. 222 ausführlich angegeben ist.

100 Thle. schwefelsaurer Baryt entsprechen:
2,51 Thln. Rhodan,
4,91 „ Rhodankalium,
3,51 „ Rhodannatrium.

Das Aufnehmen des Speichelrückstandes in Alkohol, das abermalige Verdampfen und nachherige Aufnehmen des alkoholischen Extracts in Wasser geschieht, um vorher schon vorhandene schwefelsaure Salze, die in Alkohol unlöslich sind, ausser Spiel zu bringen. Aus demselben Grunde müssen die schwefelhaltigen Epithelien entfernt werden.

Nach denselben Methoden kann die Analyse des Nasenschleims, des Bronchialschleims und der Ranulaflüssigkeit ausgeführt werden.

III. Analyse des Magensaftes.

§. 229.

Physikalische Charaktere. Das reine Magensecret, wie man es bei völlig leerem Magen durch Erregung der Secretion mittelst mechanischer Reizungen erhält, stellt eine fast farblose, kaum opalisirende, dünne Flüssigkeit dar, von fade salzig-säuerlichem Geschmacke und specifisch-säuerlichem Geruche. Sein specifisches Gewicht weicht wenig von dem des Wassers ab, und beträgt zwischen 1,001 bis 1,010. Seine Reaction ist stark sauer; blaues Lackmuspapier färbt sich damit dauernd ziegelroth. Ihm eigenthümliche Formelemente enthält der Magensaft nicht; ausser wenigen Labzellen und ihren Kernen enthält er aber als zufällige mikroskopische Formbestandtheile Schleimkörperchen, aufgequollene und halb zerstörte Cylinderepithelien und Molecularkörnchen. Concentrirt lenkt er die Polarisationsebene des Lichts mehr oder weniger nach links ab.

§. 230.

Chemische Bestandtheile des Magensaftes.

Eliminiren wir die Bestandtheile des Magensaftes im gewöhnlichen Sinne: eines Gemisches von Speichel, Schleim und eigentlichem Labdrüsensecret, welche dem Speichel und Schleim angehören, so haben wir als charakteristische und mit seiner physiologischen Function in nächster Beziehung stehende Bestandtheile zu verzeichnen:

Einen organischen, in Wasser löslichen, stickstoffhaltigen Körper: Pepsin, das eigentliche Verdauungsferment, — Peptone, als Verdauungsproduct der vorher genossenen Nahrung oder der Labdrüsenzellen selbst, — freie Salzsäure, Chlormetalle, worunter Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Eisenchlorür, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde in geringer Menge.

Im unreinen, mit Verdauungsproducten gemischten Secrete findet man nicht selten auch freie Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure.

Als theils abnorme, theils zufällige Bestandtheile des Magensaftes sind anzusehen:

Gallenpigment und Gallensäuren, — Harnstoff (bei Urämie und nach der Nephrotomie), — kohlensaures Ammoniak (bei Urämie und nach Nephrotomie), Salmiak (nach Nephrotomie entstanden aus kohlensaurem Ammoniak und der freien Salzsäure des Magensafts), — von Formelementen: *Sarcina ventriculi* (bei Magenkrankheiten).

Von in das Blut injicirten Stoffen gehen Jodkalium, Rhodankalium, Eisensalze, Blutlaugensalz und Traubenzucker in den Magensaft über.

§. 231.

Allgemeines chemisches Verhalten des Magensaftes.

Durch Siedehitze wird der Magensaft nicht getrübt. Ferrocyankalium ruft ebenfalls keine Veränderung hervor, ebenso wenig bewirken schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid und Alaun Fällungen. Auch concentrirte Mineralsäuren bewirken keine Trübung, dagegen kohlensaure Alkalien einen geringen Niederschlag, der aus kohlensaurem Kalk und etwas organischer Materie besteht.

Quecksilberchlorid ruft einen Niederschlag hervor, in welchem ein Theil des Pepsins enthalten ist.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, der aber etwas organische Materie mit sich reisst.

Bleisalze geben ebenfalls Niederschläge, welche Chlorblei, zugleich aber den grössten Theil des Pepsins enthalten. Durch Auswaschen des Niederschlages löst sich aber der grösste Theil desselben wieder auf.

Alkohol giebt einen Niederschlag, welcher sich in Wasser allmählich wieder löst, und nach Zusatz eines Tröpfchens Salzsäure kräftig verdauend wirkt.

Marmorstückchen werden von Magensaft in Folge seines Gehalts an freier Salzsäure angeätzt; es entweichen Gasbläschen, welche sich als Kohlensäure zu erkennen geben.

Wird Magensaft destillirt, so entweicht mit dem Wasser auch freie Salzsäure, der Rückstand zeigt zahlreiche Kochsalzkrystalle, die in eine syrupartige, gewöhnlich milchsaures Natron enthaltende Masse eingebettet sind.

Coagulirte Albuminate führt der (saure) Magensaft in lösliche Substanzen: in Peptone, über (Verdauungswirkung). Eine Flocke reinen Blutfaserstoffs löst sich im Magensafte bei einer Temperatur von + 20° bis + 35° C. unter schwacher Quellung zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf (Pepsinprobe).

§. 232.

Qualitative Analyse des Magensafts.

Wir verweisen, um Wiederholungen zu vermeiden, bezüglich des Nachweises der in §. 230 aufgeführten normalen, abnormen und zufälligen Bestandtheile des Magensaftes auf die theils im ersten Theile dieses Werkchens bei den treffenden Stoffen, theils bei den serösen Flüssigkeiten gegebene Anleitung.

§. 233.

Quantitative Analyse des Magensafts.

Die Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze wird ebenso ausgeführt, wie es bei den serösen Flüssigkeiten, beim Speichel etc. genau angegeben. Dasselbe gilt von der Trennung der anorganischen Salze. Wir beschränken uns daher auf Folgendes:

1. Bestimmung der freien Salzsäure nach C. Schmidt.

Eine gewogene Menge des reinen, filtrirten Magensaftes wird mit Salpetersäure angesäuert, und sämmtliches Chlor als Chlorsilber gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem Filter gesammelt, dessen Aschengehalt bekannt ist, erst mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, bis zum beginnenden Schmelzen

erhitzt und gewogen. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man jenes des Chlors.

Filtrat und Waschwasser werden vereinigt, das überschüssige Silber daraus durch Salzsäure gefällt, vom Chlorsilber abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand verkohlt, und in der Asche Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure und Phosphorsäure nach den Regeln der analytischen Chemie bestimmt.

Eine andere Parthie Magensaft wird zur Bestimmung des Ammoniaks verwendet und dazu am zweckmässigsten die in §. 163 b. beim Harne beschriebene Methode in Anwendung gezogen. Man bindet dann die gefundene Schwefelsäure und Phosphorsäure an Kali, Natron, Kalk etc., den Rest derselben an Chlor, und erhält so constant einen Ueberschuss an Chlor, der als freie Salzsäure in Rechnung gebracht wird.

Diese sehr umständliche Methode setzt vollkommene Sicherheit in der Ausführung quantitativ-analytischer Methoden, die nur beim Chemiker von Fach angetroffen wird, voraus, und giebt daher auch nur von einem solchen durchgeführt, verlässliche Resultate. Da auf diesem Wege überdies das Vorkommen freier Salzsäure im Magensafte ein- für allemal festgestellt, der Salzsäuregehalt desselben aber ein sehr wechselnder, von zahlreichen, nur theilweise gekannten Verhältnissen abhängiger ist, so ist seine Ermittelung von keinem besonderen praktischen Werthe, und die Methode auch nur in ihren allgemeinsten Umrissen, zur Erläuterung der ihr zu Grunde liegenden theoretischen Voraussetzungen mitgetheilt.

2. Bestimmung des Säuregrades des Magensaftes.

Sie geschieht maassanalytisch mittelst einer sehr verdünnten, titrirten Natronlauge, und es wird dabei genau so verfahren, wie in §. 157 unter Harn mitgetheilt, auf den wir hiermit verweisen.

IV. Analyse des Bauchspeichels.

§. 234.

Physikalische Charaktere. Das reine Secret der Bauchspeicheldrüse, sowie man es durch Anlegung temporärer oder permanenter Fisteln seiner Ausführungsgänge erhält, besitzt je nach der Art seiner Gewinnung verschiedene Eigenschaften. Der Bauchspeichel temporärer Fisteln stellt eine klare, zähflüssige, klebrige, farblose, intensiv alkalisch reagirende, geruchlose Flüssigkeit dar, von fade salzigem Geschmack, und scheidet beim Erkalten eine Gallerte ab. Das Secret permanenter Fisteln dagegen ist dünnflüssiger, beim Schütteln schäumend, und von geringerem specifischem Gewichte. Es scheidet beim Erkalten keine Gallerte aus. Eigenthümliche Formelemente enthält der Bauchspeichel nicht.

§. 235.

Chemische Bestandtheile des Bauchspeichels.

Die im Bauchspeichel nachgewiesenen chemischen Bestandtheile sind ausser Wasser: Albumin, ein durch Essigsäure fällbares caseïnähnliches Albuminat, — nicht näher studirte Fermentkörper, von denen der eine Albuminate in Peptone, der andere Stärkemehl in Zucker verwandelt, während ein dritter die Fette in Glycerin und fette Säuren zerlegt, — Leucin und Tyrosin (auch schon im frischen Secrete), Fette und Salze der Fettsäuren, endlich anorganische Salze, worunter Chlornatrium, phosphorsaure und schwefelsaure Alkalien, kohlensaures Natron, phosphorsaurer Kalk und Magnesia, kohlensaurer Kalk und etwas phosphorsaures Eisenoxyd.

In dem Bauchspeichel einer Icterischen, der aus dem stark erweiterten Drüsengange gewonnen wurde, wurde einmal Harnstoff gefunden.

Von aussen dem Organismus einverleibt, geht Jodkalium ziemlich rasch in den Bauchspeichel über.

§. 236.

Allgemeines chemisches Verhalten des Bauchspeichels.

Etwas unter 0° abgekühlt, verwandelt sich der Bauchspeichel temporärer Fisteln in eine durchsichtige Gallerte, in welcher der grösste Theil des gerinnbaren Albumins enthalten ist; beim Erhitzen des Bauchspeichels bis auf 72° C. scheidet sich dieses Albumin als flockiges Coagulum, oder auch wohl als compacte Masse aus. Das Filtrat vom Albumincoagulum reagirt stärker alkalisch und enthält noch durch Essigsäure fällbare Eiweissstoffe. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Metaphosphorsäure und Essigsäure bewirken im Bauchspeichel Niederschläge, ebenso aber auch Metallsalze, Chlor, Brom und Jod, Jodwasserstoffsäure, Gerbsäure und Alkohol.

Der durch Salpetersäure hervorgerufene Niederschlag färbt sich nach kurzer Zeit gelb, dann orange. Kali, Ammoniak und kohlensaure Alkalien verhindern die Coagulation durch Hitze.

Milchsäure, schweflige Säure, sehr verdünnte Salzsäure, schweflige Säure und dreibasische Phosphorsäure bewirken keine Veränderung.

Bei mittlerer Temperatur und an der Luft geht der Bauchspeichel sehr rasch in Zersetzung über, wobei er sich trübt und dann reichlich Leucin und Tyrosin enthält. Bei beginnender Zersetzung färbt er sich durch Chlorwasser rosa bis weinroth. Bei weiterer Zersetzung verschwindet diese Reaction, dann aber bringt Millon's Reagens eine ähnliche Färbung hervor. Zersetzter Bauchspeichel gerinnt nicht mehr in der Hitze und verliert seine Zähflüssigkeit.

Mit flüssigen oder leicht schmelzbaren Fetten geschüttelt, emulsionirt der Bauchspeichel dieselben sehr leicht und vollständig. Das Mikroskop weist eine ausserordentlich feine Vertheilung des Fettes nach, und die Flüssigkeit scheidet auch nach Tagen keine Oelschicht ab.

Erwärmt man frisches, stark alkalisches Pankreassecret temporärer Fisteln mit neutralen Fetten (z. B. Olivenöl) auf 35° C., so nimmt die anfänglich stark alkalische Reaction der Emulsion rasch ab und geht in eine stark saure über: Folge der Zerlegung der Fette in Glycerin und freie Fettsäuren durch einen fermentartigen, nicht näher gekannten Körper. Die gleiche Wirkung zeigen Pankreasinfusa und die Drüse selbst. Kochen hebt diese Fähigkeit, Fette zu zerlegen, auf.

Der Bauchspeichel temporärer und permanenter Fisteln führt rohes und gekochtes Stärkemehl bei mittlerer Temperatur sehr rasch in Traubenzucker über.

Der Bauchspeichel temporärer Fisteln löst endlich bei Körperwärme Albuminate auf (wirkt verdauend auf Albuminate) und führt sie, von den gewöhnlichen in ihren Reactionen etwas abweichende, Peptone über. Gleichzeitig werden aber Leucin, Tyrosin und weitere Zersetzungsproducte der Albuminate gebildet.

§. 237.

Qualitative und quantitative Analyse des Bauchspeichels.

Die Methoden, nach welchen man die verschiedenen Fermente des Bauchspeichels zu isoliren versuchte, sind bereits im allgemeinen Theile, §. 58 b. und c., beschrieben.

Die übrige qualitative und ebenso auch die quantitative Analyse des Bauchspeichels wird nach den für die serösen Flüssigkeiten geltenden und in §§. 210 u. 221 beschriebenen Methoden, auf die wir hiermit verweisen, ausgeführt.

V. Analyse des Darmsaftes.

§. 238.

Der eigentliche Darmsaft: das Secret der Lieberkühn'schen und Brunner'schen Drüsen der Darmschleimhaut, kann nur durch Anlegung von Dünndarmfisteln gewonnen werden, und ist daher auch nur von Thieren, und zwar von Hunden näher gekannt. Doch ist es in der Natur der dabei stattfindenden Verhältnisse begründet, dass über die vollkommene Reinheit des Secretes Sicherheit nicht besteht.

Der Darmsaft von Hunden ist, sowie er gewonnen wurde, dünnflüssig, von gelblicher Farbe, stark alkalischer Reaction, und braust mit Säuren.

Von chemischen Bestandtheilen enthält er etwas **Albumin**, anorganische Salze, worunter **kohlensaure Alkalien**, und nicht näher bestimmte organische Materie.

Unter solchen Verhältnissen, und da auch über die verdauende Kraft des Darmsaftes unzweideutige positive Ergebnisse nicht vorliegen, kann von einer genauen qualitativen und quantitativen Analyse dieses Secretes nicht wohl die Rede sein.

Wollten solche ausgeführt werden, so müsste dies nach den für seröse Flüssigkeiten geltenden Regeln geschehen.

Anhang.

Chemische Untersuchung des Auswurfs, erbrochener Massen und der Excremente.

§. 239.

Die genannten Objecte sind einer chemischen Untersuchung nur insofern zugänglich, als es sich um den Nachweis, oder vielleicht auch um die quantitative Bestimmung einzelner vorhandener chemischer Individuen handelt. Von einer Gesammtanalyse aber kann nicht wohl die Rede sein, da diese Substanzen von sehr complexer und stets wechselnder Natur sind, unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Bestandtheile enthalten, und, abgesehen von den in Lösung vorhandenen Stoffen, von den verschiedensten Formelementen: Gewebstheilen, Nahrungsresiduen und so weiter durchsetzt sind, mithin ein reines Untersuchungsobject im chemischen Sinne um so weniger darstellen, als es in den meisten Fällen unmöglich ist, diese Formelemente von den wirklich gelösten und wesentlichen Stoffen zu trennen. Auch sind diese Objecte so sehr wechselnd selbst in ihren äusseren physikalischen Charakteren, in ihren Consistenzgraden u. s. w., dass nicht einmal ihr Bild in einen Rahmen gefasst, viel weniger an eine allgemeine Methode ihrer Untersuchung gedacht werden kann. Man denke nur an die Beschaffenheit normaler Excremente und die Reiswasserstühle Cholerakranker, man denke ferner an normalen Bronchialschleim und den Auswurf Tuberculöser, oder an die erbrochenen Massen nach einer einfachen Indigestion, und jene an chronischem Magencatarrh Leidender.

Die mikroskopische Untersuchung dieser Stoffe giebt in den meisten Fällen für den Arzt und Physiologen wichtigere Aufschlüsse als die chemische, welch letztere überdies, wenn sie überhaupt irgend einen bestimmten

Zweck hat, nur in Verbindung mit der mikroskopischen Analyse selben wird erreichen können.

Aus diesen Gründen sind wir genöthigt, uns in diesem Abschnitte sehr kurz zu fassen, da die mikroskopische Analyse als solche einerseits ausserhalb der uns gezogenen Schranken liegt, und wir andererseits das Verfahren der Ausmittelung der einzelnen hier in Betracht kommenden chemischen Verbindungen im I. Theile bei den betreffenden Verbindungen bereits angegeben haben.

Wir beschränken uns daher darauf, die in den genannten Objecten möglicher Weise vorkommenden mikroskopischen Elemente und chemischen Verbindungen aufzuzählen, und daran allgemeine Angaben über ihren Nachweis und den Gang der Analyse überhaupt zu knüpfen.

§. 240.

Auswurf.

Unter der Bezeichnung Auswurf fasst man bekanntlich alle Stoffe zusammen, die, aus den Respirationsorganen: der Mundhöhle, dem Schlunde, der Trachea und den Lungen stammend, durch die Mundhöhle ausgeworfen werden, ohne unmittelbar von aussen in diese Organe gekommen zu sein.

Der Auswurf im gewöhnlichen Sinne besteht im Wesentlichen aus dem Secrete der Schleimhäute der genannten Organe, sonach aus dem Schleime der Mundhöhle und des Schlundes, aus dem Schleime der Trachea und des Larynx, endlich aus dem Bronchialschleime. Er wird sonach alle morphotischen und chemischen Bestandtheile des Schleims enthalten. Beigemischt ist ihm ferner stets Speichel, wenn auch in geringerer Menge; es werden sonach auch die Bestandtheile dieses Secretes im Auswurfe nicht fehlen. Endlich können Auswurfsmassen häufig auch Speisereste der verschiedensten Art enthalten, die aus der Mundhöhle mitgespült werden.

Bei pathologischen Processen der betreffenden Organe kann sich die Zahl der im Auswurfe vorkommenden Beimischungen noch um ein Beträchtliches vermehren. Er kann nämlich in solchen Fällen flüssiges und geronnenes Blut, Eiter, Exsudatpfröpfe, flüssige Exsudatmassen, Reste zerstörten Lungengewebes, histologische Elemente der Gewebe des Larynx, er kann ferner anorganische Concretionen aus den Lungen, der Trachea, dem Larynx, der Mundhöhle, er kann parasitische Bildungen aus diesen Organen, er kann endlich Elemente von Pseudoplasmen enthalten, welche in diesen Organen ihren Sitz haben.

Demgemäss kann die mikroskopische Untersuchung des Auswurfs folgende morphotische Bestandtheile ergeben:

Epithelien aller Art, Schleim- und Eiterkörperchen: cytoide Körperchen, Moleculargranulationen, Körnchenzellen und Pigmentzellen, Pflanzenzellstoff, Stärkekörner, Primitivmuskel-

fasern, und andere Elemente von Speiseresten, — Faserstoffgerinnsel, Fettbläschen, Blutkörperchen, Reste zerstörten Lungengewebes: sogenannte Lungenfasern, elastisches Gewebe, glatte Muskelfasern, endogene Zellenbildungen und sogenannte Faserzellen aus Pseudoplasmen stammend, Kalkconcretionen, Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (im Auswurfe Tuberculöser gefunden), von Cholesterin, von Hämatoidin (ebenfalls im Auswurf Tuberculöser), Krystalle von Palmitin- und Stearinsäure (in faulenden Sputis), Pilzbildungen und Infusorien; endlich wurde im Auswurfe auch zuweilen Echinococcus hominis aus der Classe der Entozoen beobachtet. (Lebert.)

§. 241.

Chemische Bestandtheile des Auswurfs.

Sie ergeben sich aus dem Obigen gewissermaassen von selbst: Wasser, Mucin, myosinähnliche Albuminate, die Bestandtheile des Blutes: Faserstoff, Hämoglobin, Albumin, Hämatin, Fett, flüchtige und eigentliche Fettsäuren, nicht näher gekannte Extractivstoffe, Rhodankalium und anorganische Salze. Auswurf, welcher in fauliger Zersetzung begriffen ist, enthält ferner Ammoniak, Schwefelwasserstoff und zuweilen auch Tyrosin. Ausserdem die Bestandtheile etwa vorhandener Speisereste. Die schwärzliche Färbung der Sputa ist zuweilen durch eingeathmete Kohlepartikelchen veranlasst.

Auch Eisenoxyd als Colcotharstaub eingeathmet (bei Arbeitern in Spiegelfabriken, beim Färben der Goldschlägerhäutchen), findet sich zuweilen im Auswurf. Handelt es sich darum, zu entscheiden, ob schwärzliche Färbung des Auswurfs von Kohle oder von organischem Pigment herrührt, so verdünnt man denselben mit Natronlauge und leitet Chlorgas ein. Organische Pigmente werden dabei gebleicht, während Kohle unverändert bleibt. War das Färbende Eisenoxyd (oder auch wohl Mangansuperoxyd bei Bergleuten in Braunsteingruben), so verschwindet die Färbung durch Einleiten von Chlorgas ebenfalls nicht, wohl aber, wenn man dann mit Salzsäure übersättigt und erwärmt.

Mit Ausnahme der bereits weiter oben besprochenen Bestandtheile des Schleims und Speichels sind alle übrigen zufällig.

Ihr Nachweis ist im I. Theile angegeben.

§. 242.

Erbrochene Massen.

Die erbrochenen Massen sind wo möglich noch complexerer Natur als der Auswurf; der Natur der Sache nach enthalten sie nicht nur die

Secrete der Magendrüsen und Magenschleimhaut, sowie die Flüssigkeiten des Oesophagus und Pharynx, sondern auch die Secrete des hinteren Schlundes und der Mundhöhle, sonach Magenschleim, Magensaft, und Schleim der auf dem Wege liegenden Schleimhäute überhaupt, Parotiden- und Speicheldrüsensecret, ferner die Secrete des oberen Theils des Dünndarms, und der in diesen sich ergiessenden Stoffe, wie z. B. Galle, endlich neben den Contentis des Magens und eines Theils des Dünndarms, Umsatzproducte der halb oder ganz verdauten Speisen.

In Folge pathologischer Processe können sie ferner flüssiges und geronnenes Blut, Gewebsbestandtheile, eigenthümliche Pilz- und Infusorienbildungen und die mannigfachsten Zellenbildungen aus Pseudoplasmen enthalten.

Die mikroskopischen Elemente, auf die man sonach bei der Untersuchung erbrochener Massen Rücksicht zu nehmen hat, sind folgende:

Epithelialgebilde aller Art, namentlich aber Cylinderepithelien, cytoide Körperchen, Moleculargranulationen, Stärkekörner, Pflanzenzellen und Gefässe, Chlorophyllkörner, Fettbläschen und Fettzellen, Muskelfasern, und Primitivmuskelbündel, glatte Muskelfasern, Bindegewebs- und elastische Fasern, gewöhnliche Gährungspilze, ferner: Körnerhaufen, kernhaltige Zellen, endogene Zellenbildungen aus Pseudoplasmen, Pigmentzellen, Blutkörperchen, Faserstoffgerinnsel, endlich Sarcina Ventriculi *Goodsir*. Letztere findet man am häufigsten, wenn die Speisen vor dem Erbrechen lange im Magen verweilt haben, z. B. bei Magenkrebs.

§. 243.

Chemische Bestandtheile des Erbrochenen.

Es sind die Bestandtheile des Schleims, Magensafts und Speichels, ferner die Bestandtheile der gerade genossenen Nahrung, letztere sonach sehr wechselnd. Ferner Umsatzproducte der Nahrung, sonach: Peptone, Parapeptone, Dextrin, Zucker, flüchtige Fettsäuren, namentlich essigsaure und buttersaure Verbindungen, Milchsäure, frei und gebunden, zuweilen auch freie Essig- und Buttersäure, — weiter Bestandtheile der Galle, und zwar ebensowohl Gallensäuren als Gallenfarbstoff (Vomitus aeruginosus), Blutbestandtheile: Albumin, Fibrin, Hämoglobin, Hämatin (blutiges Erbrechen), Bestandtheile des Eiters, endlich Harnstoff und kohlensaures Ammoniak (in der Cholera und bei Urämie).

Ausserdem die gewöhnlichen anorganischen Salze, vorwiegend aber gewöhnlich Chlormetalle.

In Bezug des Nachweises dieser Stoffe vergl. Thl. I. die betreffenden §§.

Nach dem Gebrauche von Arzneimitteln, namentlich von Brechmitteln finden sich auch diese im Erbrochenen, nach Vergiftungen die zur Anwendung gekommenen organischen und anorganischen Gifte. Ihren Nachweis lehrt die gerichtliche Chemie.

§. 244.

Excremente.

Was vom Auswurfe und vom Erbrochenen als sehr gemengter Untersuchungsobjecte gesagt ist, gilt auch von den Excrementen. Dieselben können neben dem natürlich constant vorhandenen Secrete der Darmschleimhaut sehr zahlreiche, zufällige, von der Nahrung, von Arzneimitteln und von pathologischen Processen herrührende Formelemente enthalten.

Man findet bei ihrer mikroskopischen Untersuchung: Epithelialgebilde, und überhaupt die bereits schon erörterten morphotischen Bestandtheile des Schleims; letztere bei catarrhalischen Diarrhöen oft in so bedeutender Menge, dass die Stühle dadurch ein milchiges Aussehen erlangen (Chylorrhoea): man findet ferner die Elementarformbestandtheile der Nahrungsresiduen, als: Pflanzenzellen und Spiralgefässe, Stärkemehlkörner, Primitivmuskelbündel, parallelopipedische Stücke derselben, gewöhnlich gelb tingirt, Bindegewebsfasern, Fettbläschen und Fettzellgewebe; in Folge pathologischer Processe im Darm und auf der Darmschleimhaut können ferner die Excremente Gewebsbestandtheile der Membranen des Darms, Exsudatmassen, Blutkörperchen und Faserstoff, endogene Zellenbildungen u. s. w. enthalten. Infusorien und Pilze sind ferner eine ebenso wenig seltene Erscheinung in den Excrementen, als Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde.

§. 245.

Chemische Bestandtheile der Excremente.

Die festen Excremente gesunder erwachsener Individuen enthalten etwa 25 Proc. fester Stoffe, von denen jedoch der bei Weitem grössere Theil aus unlöslichen Speiseresiduen und unlöslichen Salzen: phosphorsauren Erden, besteht.

In dem in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Antheile des festen Rückstandes der Excremente findet man, jedoch keineswegs constant, geringe Mengen eiweissartiger Körper, flüchtige Fettsäuren, worunter Buttersäure und Essigsäure, Milchsäure, zuweilen Zucker, Taurin (Frerichs), — Gallensäuren und Gallenfarbstoff (nur dann, wenn die Speisen den Darmcanal schneller durchlaufen, bei Diarrhoe, bei

Tuberculose, und wenn reichlichere Gallenabsonderung stattfindet), Umsetzungsproducte der Gallensäuren, namentlich Choloidinsäure und Dyslysin, Fett (zuweilen in bedeutender Menge und margarinähnlichen Massen: Fettstühle), und lösliche Salze, worunter vorwiegend phosphorsaure Alkalien, dagegen nur Spuren von Chlornatrium und löslichen Sulphaten, und mehr Kali wie Natron. Der in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Antheil enthält neben Speiseresten phosphorsaure Erden und Eisenoxyd. — In blutigen und eitrigen Stühlen finden sich ausserdem auch noch die Bestandtheile des Blutes und Eiters.

Stühle nach Calomelgebrauch enthalten gewöhnlich Gallensäuren und Gallenfarbstoff, beinahe constant aber Schwefelquecksilber.

Stühle nach dem Gebrauche von Eisenpräparaten oder eisenhaltiger Mineralwasser enthalten einfach-Schwefeleisen.

Stühle nach Chiningebrauch Chinin.

Die Excremente von Säuglingen sind sehr fettreich und enthalten gewöhnlich Gallensäuren und Gallenpigment.

Die Excremente beim dysenterischen und Choleraprocess sind als Darmcapillartranssudate anzusehen, die bei Dysenterie sehr reich an Albumin, bei Cholera sehr arm an Albumin und reich an löslichen Salzen, besonders Chlornatrium, sind. Auch in den Typhusstühlen findet sich viel Chlornatrium, während in den normalen Stühlen so gut wie keines vorhanden ist.

Das Meconium: der Dickdarminhalt des ausgetragenen Fötus, welcher nach der Geburt entleert wird: eine dunkelbraungrüne, fast schwarze Masse, ohne Geruch, von meist saurer, selten neutraler Reaction zeigt unter dem Mikroskope grüngefärbte Epithelien und cytoide Körperchen; an chemischen Bestandtheilen wurden darin Fett, Cholesterin, Gallenpigment und Gallensäuren nachgewiesen. Alkohol nimmt aus dem Meconium schmierige, extractähnliche Stoffe auf, wahrscheinlich harzartige Zersetzungsproducte der Galle. Unter den anorganischen Salzen fehlen im Meconium schwefelsaure Salze gänzlich, dagegen enthält es viel phosphorsaure Bittererde und phosphorsauren Kalk, ausserdem Eisenoxyd und Chlornatrium.

Nachweis des Meconiums in gerichtlichen Fällen. Es kommt zuweilen vor, dass auf chemischem Wege nachgewiesen werden soll, ob auf Wäschestücken befindliche Flecken von Meconium herrühren. Anhaltspunkte für derartige Untersuchungen sind in Nachstehendem enthalten:

Meconiumflecken sind von braungrüner Farbe und lassen sich beim Biegen des Gewebes, ziemlich leicht von der Unterlage ablösen. Sie schlagen wegen der zähen Beschaffenheit des Meconiums wenig durch, sind geruchlos, und geben auch nach dem Befeuchten mit Wasser keinen bestimmten Geruch zu erkennen. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen entwickelt sich ein deutlicher, von dem menschlicher Excremente verschiedener Geruch. — An kaltes Wasser geben die Flecken einen Theil ab. Man erhält eine schleimige, schwer filtrirbare, neutral

reagirende, grüngelbe Flüssigkeit, in welcher bräunliche Massen suspendirt sind. Die Lösung gerinnt beim Erhitzen nicht, und giebt mit Essigsäure eine im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche Trübung; mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure giebt sie die Reaction des Gallenpigments, mit Zucker und Schwefelsäure die Gallenreaction mehr oder minder deutlich, nie aber ganz rein. — Wird der Fleck mit Wasser und dann mit concentrirter Kalilauge aufgeweicht, so erhält man eine trübe, braungelbe Lösung, die beim Erwärmen einen deutlichen, dem der Ochsengalle ähnlichen Geruch wahrnehmen lässt. Durch Behandlung der Flecken mit wässerigem Weingeist erhält man eine grünlich-gelbe Lösung, die durch neutrales essigsaures Blei gefällt wird. Im Filtrate des Bleizuckerniederschlags erzeugt Bleiessig abermals einen Niederschlag. — Aether färbt sich beim Digeriren mit den Flecken nicht; der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase farbloses Fett.

§. 246.

Qualitative und quantitative Analyse der Excremente.

In der Regel dürfte eine qualitative Untersuchung der Excremente auf gewisse Stoffe, wie Gallenbestandtheile, Albumin, lösliche Salze u. s. w., für ärztliche und physiologische Zwecke wichtiger sein, als eine quantitative Analyse, die ja doch nur eine Bestimmung der festen Stoffe, des Wassers, der in Aether löslichen Stoffe, des Alkohol- und Wasserextracts und der feuerbeständigen Salze umfassen kann.

Die qualitative Prüfung geschieht nach den im I. Theile bei den einzelnen in Frage kommenden Stoffen gegebenen Regeln.

Zum qualitativen Nachweise des Chinins in den Excrementen und den Darmcontentis verfährt man nach G. Kerner wie folgt:

Die von dem Nierenexcrete getrennt aufgefangenen Excremente werden, falls sie sehr consistent sind, nach vorgängiger Maceration mit warmem Wasser, bei breiartiger Beschaffenheit dagegen sofort, mit der gleichen Gewichtsmenge trockenen, frisch gelösten Kalkhydrats vermischt, und die dann fast geruchlose Masse im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure ausgetrocknet. Die nunmehr leicht zerreibliche Masse wird fein gepulvert, wiederholt mit Alkohol ausgekocht, der weingeistige Auszug mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, filtrirt, und das Filtrat, so wie es unter Harn §. 145. 6. S. 274 angegeben ist, mittelst der Fluorescenzprobe auf Chinin geprüft.

Eine quantitative Analyse der Excremente wird in der Weise ausgeführt, dass zur Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe und der anorganischen Salze eine gewogene Menge zur Trockne abgedampft, und

dann genau so behandelt wird, wie bei den ähnlichen Operationen der Blutanalyse etc. verfahren wurde.

Eine zweite gewogene Parthie wird ebenfalls zur Trockne abgedampft, und mit Aether vollständig extrahirt. Die ätherischen Auszüge verdunstet und gewogen, geben das Gewicht der Fette und der in Aether löslichen Stoffe. Der mit Aether erschöpfte Rückstand wird in gleicher Weise mit Alkohol und Wasser behandelt, und die Rückstände der erhaltenen Auszüge als Alkohol- und Wasserextract in Rechnung gebracht. Was zurückbleibt, besteht grösstentheils aus unlöslichen Speiseresiduen, unlöslich gewordenem Schleim und Erdsalzen. Durch Verbrennen dieses Rückstandes und Wägen der Asche erhält man das Gewicht der letzteren, die nach den schon beim Blutserum gegebenen Regeln weiter getrennt werden können.

Zur quantitativen Bestimmung des Chinins in den Excrementen fällt man den alkoholischen, wie oben beim qualitativen Nachweise erhaltenen und wie dort mit salpetersaurem Quecksilberoxydul behandelten Auszug mit Phosphormolybdänsäure (Phosphorwolframsäure eignet sich hier, weil sie mit Alkohol allein schon einen Niederschlag giebt, nicht) und verfährt im Uebrigen, wie unter Harn §. 164 angegeben.

In Bezug auf die mikroskopischen Bestandtheile des Auswurfs, des Erbrochenen und der Excremente verweisen wir auf Funke's Atl. Taf. VII. Fig. 3, 4, 5 und 6, Taf. XI. Fig. 6, Taf. XII. Fig. 1, 2 und 3.

V.

Analyse der Gewebe.

A. Analyse der Knochen, Zähne und Ossificationen.

§. 247.

Was die histologischen Charaktere des Knochengewebes sowie die anatomische Eintheilung der Knochen betrifft, so ist auf die Lehrbücher der Histologie und der Anatomie zu verweisen. Wir ziehen hier nur die chemischen Verhältnisse der Knochen und ihnen chemisch ähnlicher Gewebe in Betracht.

§. 248.

Chemische Bestandtheile der Knochen.

Die Knochen bestehen aus einer organischen Grundlage: dem Knochenknorpel, und aus einem Gemenge von Kalk- und Talkerdesalzen: der Knochenerde.

Sie enthalten aber ausserdem noch Wasser und Fette. Diese jedoch, sowie geringe Mengen von Albuminaten, welche man in den Knochen gefunden hat, gehören dem Knochengewebe als solchem ebenso wenig an, wie Chloralkalien, schwefelsaure Alkalien und Eisen, sind vielmehr auf die Blutgefässe der Knochen und auf die Zellen- und Röhrenmembranen der Knochenkörperchen, und auf den Inhalt der Markräume zu beziehen.

Die anorganische Grundlage der Knochen: die Knochenerde, besteht aus dreibasisch phosphorsaurem Kalk, dreibasisch phosphor-

saurer **Magnesia**, **kohlensaurem Kalk** und geringen Mengen von **Fluorcalcium**. Ob unter Umständen, namentlich in jungen Knochen auch phosphorsaurer Kalk von der Formel $(CaO)_2, HO . PO_5$ vorkommt, wie es von einigen Seiten behauptet wird, erscheint zweifelhaft.

§. 249.

Allgemeines chemisches Verhalten der Knochen.

Werden Knochen in ein grosses Gefäss, welches mit sehr verdünnter Salzsäure angefüllt ist, gehängt und bei niederer Temperatur einige Zeit sich selbst überlassen, so wird nach und nach alle Knochenerde aufgelöst, und es bleibt der Knochenknorpel mit Beibehaltung der Form des Knochens zurück. Der Knochenknorpel besteht aus leimgebendem Gewebe, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser sehr schnell und vollständig in Leim. Behandelt man Knochen in der Wärme mit verdünnter Salzsäure, so entweicht Kohlensäuregas, und der Knochen wird dadurch gewissermaassen von innen heraus zersprengt, so dass er sich in faserige, der Länge nach ablösbare Lamellen zu zertheilen beginnt, welche, wenn sie gehörig dünn sind, die Eigenschaft besitzen, wie Glimmerblättchen das Licht zu polarisiren.

Der Knochenknorpel, so wie er durch Extraction von Knochen mit verdünnter Salzsäure erhalten wird, ist im feuchten Zustande biegsam und elastisch, gelblich durchscheinend, wird aber beim Trocknen hart.

Wenn man Knochen verbrennt, so zerstört bei hinreichend lang dauernder Einwirkung die Hitze sämmtliche organische Substanz, und es bleibt die Knochenerde zurück, gemengt mit einigen erst durch den Act der Verbrennung erzeugten Salzen.

§. 250.

Quantitative Analyse der Knochen.

Zur Ausführung der quantitativen Analyse der Knochen sind mehrere Methoden angegeben worden, die alle anzuführen dem Zwecke dieses Werkes nicht entsprechend wäre. Es folgt daher nur jene Methode näher beschrieben, die dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft am besten angepasst ist und bei sehr gründlichen und genauen Versuchen von Heintz Anwendung gefunden hat.

§. 251.

Vorbereitung der Knochen zur Analyse.

Bei allen Knochen wird, so viel wie thunlich, nur der compacte Theil derselben in Untersuchung genommen, und je nach der Grösse derselben die spongiöse Substanz entweder durch scharfe Meissel oder mit dem Messer von denselben getrennt. Sodann werden die zur Analyse bestimmten Stücke sorgfältig vom Periost und allem äusserlich anhängenden Fette befreit und darauf, vielfach mit Fliesspapier umwickelt, auf einem Ambos mittelst eines Hammers zerschlagen. Man wählt möglichst kleine, etwa linsengrosse Stücke aus, bindet dieselben in ein Säckchen von feiner Leinwand, und hängt selbes in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Cylinderglas so auf, dass es gerade untergetaucht ist. Nach 24 Stunden wird das Wasser abgegossen, durch neues ersetzt, und dies ein- bis zweimal wiederholt. Sodann wird ausgepresst und bei mässiger Wärme getrocknet. Diese Operation hat den Zweck, alle dem eigentlichen Knochen nicht angehörenden löslichen Salze, namentlich aber die das Resultat der Analyse modificirenden phosphorsauren Alkalien möglichst zu entfernen. Die getrockneten Knochenstücke werden nun einige Stunden auf 130 bis 140° C. erhitzt, worauf sie sich in einem Stahlmörser leicht so weit zerkleinern lassen, dass sie durch feine Leinwand gesiebt werden können. Das so erhaltene feine Knochenpulver wird nun abermals so lange bei 130 bis 140° C. im Luftbade getrocknet, wie es noch an Gewicht abnimmt, und nun zu den einzelnen Bestimmungen verwendet.

§. 252.

1. Bestimmung der Kohlensäure.

Zur Bestimmung der Kohlensäure benutzt man zweckmässig umstehenden ganz aus Glas gefertigten (Geissler'schen) Apparat (Fig. 58 a. f. S.).

Derselbe besteht im Wesentlichen aus drei Theilen. 1) Aus dem halbkugelförmigen Gefässe *A*, welches zur Aufnahme des zu zersetzenden kohlensauren Salzes (hier des Knochenpulvers) bestimmt ist. Seitlich besitzt es eine durch einen Glasstöpsel verschliessbare Tubulatur *a*, durch welche die zu zersetzende Substanz mit etwas Wasser in das Gefäss *A* gebracht wird. 2) Aus dem cylindrischen Gefässe *B*, welches an *A* angeblasen, an seinem oberen Ende durch ein gut eingeriebenes Glasstöpselchen verschlossen werden kann, bei *b* mit einem Glashahne versehen ist und von dort aus sich zu einer engen Röhre verjüngend, und durch diese mit dem Gefässe *A* communicirend, so umgebogen ist, dass die untere, nach aufwärts gerichtete Mündung etwa bis in die Mitte des Gefässes *A* reicht. Diese Vorrichtung dient zur Aufnahme der zur Zersetzung des kohlensauren Salzes (hier des Knochenpulvers) dienenden Salz-

oder Salpetersäure, die man durch Oeffnen des Glashahnes bei *b* nach Belieben in das Gefäss *A* einfliessen lassen kann. 3) Endlich aus der Vorrichtung *C*. Sie enthält das mit dem Gefässe *A* communicirende, an zwei Stellen kugelförmig erweiterte, oben offene Glasröhrchen *c*, und über dieses angeblasen, die weitere, oben geschlossene, mit *A* nicht communicirende, unten mit zwei Löchern versehene Röhre *d*, endlich das ebenfalls angeblasene und mit *A* nicht communicirende, an seinem oberen Ende mit einem durchbohrten, gekrümmten Glasstöpselchen *e* versehene cylindrische Gefäss *f*. Es dient zur Aufnahme der concentrirten, zum Trocknen der Kohlensäure dienenden Schwefelsäure. Fig 59 giebt die Vorrichtung *C* im Detail, die äussere vordere Glasfläche aufgebrochen.

Fig. 58.

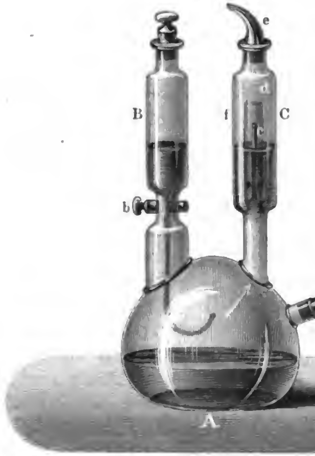
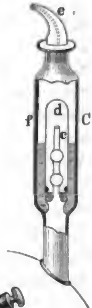


Fig. 59.



Dieser Apparat wiegt sehr leicht (etwa 40 bis 50 Grm.), lässt sich bequem auf die Wagschale stellen und vereinigt überhaupt von allen so zahlreichen Kohlensäureapparaten (vergl. Fresenius, *Quantitative Analyse*, Mohr, *Lehrbuch der Titrirmethode*) die meisten Vorzüge. Er eignet sich vorzugsweise zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen, deren Basen mit Schwefelsäure schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen geben, aber auch statt des in Fig. 41 abgebildeten Apparates zur Bestimmung der durch Gährung des Traubenzuckers gebildeten Kohlensäure.

Wendet man ihn zur Bestimmung der Kohlensäure in den Knochen an, so verfährt man wie folgt:

2 bis 3 Grm. getrockneten und gewogenen Knochenpulvers bringt man mit etwas Wasser durch die seitliche Tubulatur *a* in das Gefäss *A*, hierauf, nachdem der Glashahn bei *b* geschlossen ist, in das Gefäss *B* mittelst eines Trichterchens nicht rauchende, aber nicht zu sehr verdünnte Salzsäure, oder von salpetriger Säure freie, mässig concentrirte Salpetersäure, sodann in das Gefäss *f*, ebenfalls mittelst eines Trichterchens so viel concentrirte Schwefelsäure, dass es nicht ganz bis zur Hälfte damit gefüllt erscheint. Man setzt alle Stöpselchen auf, trocknet und reinigt den ganzen Apparat von aussen sorgfältig, bringt ihn auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Ist dies geschehen, so nimmt man ihn von der Wage, öffnet den Glashahn bei *b*, lässt etwas Säure aus *B* in das Gefäss *A* fliessen und schliesst den Hahn sofort wieder. Die Kohlensäureentwickelung beginnt sogleich und die Kohlensäure gelangt aus dem

Röhrchen *c* in die weitere Röhre *d* und durch die seitlichen Löcher derselben in die Schwefelsäure im Gefässe *f*; aus der Schwefelsäure und in dieser getrocknet, in Blasen tretend, entweicht sie endlich durch das durchbohrte Glasstöpselchen *e* in die Atmosphäre. Hört die Kohlensäureentwickelung auf, so lässt man aus *B* neue Säure in das Gefäss *A* fliessen, wo dann, wenn die Zersetzung keine vollständige war, die Kohlensäureentwickelung von Neuem beginnt. Nach beendigter Zersetzung erwärmt man den Apparat auf einem Sandbade einige Minuten lang gelinde, entfernt dann den Glasstöpsel vom Gefässe *B*, öffnet den Hahn, stülpt über das umgebogene Ende des durchbohrten Glasstöpselchens *e* eine enge Kautschukröhre und saugt mittelst derselben so lange Luft durch den Apparat, bis dieselbe nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Nach dem vollständigen Erkalten und nachdem der Glasstöpsel des Gefässes *B* wieder aufgesetzt und die Kautschukröhre entfernt ist, bringt man den Apparat wieder auf die Wage und wägt ihn. Er wird nun weniger wiegen, als vor dem Versuche. Der Gewichtsverlust, den er erlitten, ist gleich dem Gewichte der Kohlensäure.

§. 253.

2. Bestimmung des Kalks.

2 bis 3 Grm. des Knochenpulvers werden in einem geräumigen Platintiegel, oder in Ermangelung dessen in einem Porzellantiegel bei möglichst gelinder Wärme verkohlt; die erhaltene Kohle wird mit heisser Salzsäure vollständig erschöpft, der salzsaure Auszug durch Verdampfen vom Ueberschusse der Säure befreit, mit etwas Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Ueberschusse gefällt. Den erhaltenen Niederschlag löst man in möglichst wenig Essigsäure, und versetzt die essigsaure Lösung so lange mit einer Lösung von oxalsaurem Kali, wie dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann den Niederschlag: oxalsauren Kalk ab, wäscht aus, verwandelt ihn auf die bekannte Weise (siehe Fresenius: Quantitative Analyse 3. Aufl. Seite 148) in kohlensauren Kalk und wägt. Aus dem Gewichte des erhaltenen kohlensauren Kalks berechnet man jenes des Kalks.

Löst sich der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag in Essigsäure nicht vollständig auf, so muss das Ungelöste besonders abfiltrirt, geglüht und gewogen werden. Es ist nach dem Glühen pyrophosphorsaurer Kalk, aus dessen Gewichte das Gewicht des darin enthaltenen Kalks berechnet und dem übrigen Kalke hinzuaddirt werden muss, wenn die Menge des Ungelösten nicht etwa bloss eine zu vernachlässigende Spur beträgt.

§. 254.

3. Bestimmung der Magnesia.

Die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Magnesia an Phosphorsäure gebunden, und alle an den Kalk gebunden gewesene Phosphorsäure. Man versetzt sie mit Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird. Man filtrirt selbe ab, wäscht mit ammoniakalischem Wasser aus und verwandelt auf die bekannte Weise in pyrophosphorsaure Magnesia (vergl. Fresenius: Quantitative Analyse 3. Aufl. Seite 151), welche als solche gewogen wird. Aus ihrer Menge berechnet man jene der Magnesia.

§. 255.

4. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salmiak, dann mit schwefelsaurer Magnesia versetzt, sodann Ammoniak hinzugefügt, der Niederschlag: phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wie oben behandelt, in pyrophosphorsaure Magnesia verwandelt und als solche gewogen. Aus ihr wird die Menge der an Kalk gebundenen Phosphorsäure berechnet.

§. 256.

5. Bestimmung der organischen Substanz.

Man findet ihre Menge indirect durch den Verlust. Will man das Fett des Knochens, d. h. das mechanisch nicht entfernbare, quantitativ bestimmen, so wird eine gewogene Parthie des Knochenpulvers mit Aether erschöpft und die ätherischen Auszüge verdunstet. Ihr Rückstand ist gleich dem Gewichte des Fettes.

§. 257.

Berechnung der Analyse.

Ein Beispiel mag sie erläutern:

1) 2,679 Grm. Knochenpulver gaben 0,083 Kohlensäure.

$$2{,}679 : 0{,}083 = 100 : x = 3{,}10 \text{ Kohlensäure.}$$

2) 2,535 Grm. Knochenpulver nach §. 253 behandelt, gaben 1,695 kohlensauren Kalk.

In 100 Thln. kohlensauren Kalks sind 56 Kalk, wie viel in 1,695?

$$100 : 56 = 1{,}695 : x = 0{,}9492$$
$$2{,}535 : 0{,}9492 = 100 : x = 37{,}44 \text{ Kalk.}$$

3) Dieselben 2,535 Knochenpulver gaben 0,067 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend dem Magnesiagehalte der Knochen, und 1,048 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend dem Phosphorsäuregehalte der Knochen.

In 100 Thln. pyrophosphorsaurer Magnesia sind 36,64 Thle. Magnesia, wie viel in 0,067?

$$100 : 36{,}64 = 0{,}067 : x = 0{,}024$$
$$2{,}535 : 0{,}024 = 100 : x = 0{,}94 \text{ Magnesia.}$$

In 100 Thln. pyrophosphorsaurer Magnesia sind 63,36 Phosphorsäure, wie viel in 1,048?

$$100 : 63{,}36 = 1{,}048 : x = 0{,}664$$
$$2{,}535 : 0{,}664 = 100 : x = 26{,}19 \text{ Phosphorsäure.}$$

Dieser Phosphorsäure muss aber nun noch jene zugezählt werden, welche in der ersten Quantität pyrophosphorsaurer Magnesia enthalten war (0,067), denn diese wurde ja erhalten durch Fällen der Lösung mit Ammoniak und Zersetzung des gebildeten Niederschlags von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

In 100 Thln. pyrophosphorsaurer Magnesia sind 63,36 Phosphorsäure, wie viel in 0,067?

$$100 : 63{,}36 = 0{,}067 : x = 0{,}0424$$
$$2{,}535 : 0{,}024 = 100 : x = 1{,}68 \text{ Phosphorsäure.}$$
$$1{,}68 + 26{,}19 = 27{,}87 \text{ Phosphorsäure.}$$

Wir haben also in 100 Gewthln. Knochenpulver:

Kalkerde	37,44
Magnesia	0,94
Phosphorsäure	27,87
Kohlensäure	3,10
zusammen	69,35

Ziehen wir 69,35 von 100 ab, so bleiben 30,65 für Knorpelsubstanz, Fluor etc.

Bei der Zusammenstellung der Resultate der Analyse ist es nothwendig, die anorganischen Bestandtheile so anzuführen, wie sie im Knochen enthalten sind, das heisst die Basen gebunden an Säuren.

Der Kalk ist gebunden an Phosphorsäure, Kohlensäure und Fluor, die Magnesia an Phosphorsäure.

Der phosphorsaure Kalk der Knochenerde besitzt die Formel $(CaO)_3 . PO_5$, die phosphorsaure Magnesia die Formel $(MgO)_3, PO_5$.

Man bindet zuerst die Kohlensäure an Kalk.

44 Thle. Kohlensäure verlangen 56 Kalk, wie viel Kalk verlangen 3,10 Kohlensäure?

$$44 : 56 = 3{,}10 : x = 3{,}95$$
$$3{,}95 + 3{,}10 = 7{,}05 \text{ kohlensaurer Kalk.}$$

60 Thle. Magnesia (3 Aeq.) verlangen 71 Phosphorsäure (1 Aeq.), wie viel Phosphorsäure verlangen 0,94 Magnesia?

$$60 : 71 = 0{,}94 : x = 1{,}12$$
$$0{,}94 + 1{,}12 = 2{,}06 \text{ phosphorsaure Magnesia.}$$

Die Gesammtsumme der Phosphorsäure beträgt 27,87, die mit Magnesia verbundene 1,12, sonach bleiben für die an Kalk gebundene 26,75.

71 Thle. Phosphorsäure (1 Aeq.) verlangen 84 Kalk (3 Aeq.), wie viel Kalk verlangen 26,75 Phosphorsäure?

$$71 : 84 = 26{,}75 : x = 31{,}64 \text{ Kalk}$$
$$31{,}64 + 26{,}75 = 58{,}39 \text{ phosphorsaurer Kalk.}$$

Die Menge des an Phosphorsäure gebundenen Kalks beträgt

	31,64
des an Kohlensäure gebundenen Kalks	3,95
zusammen	35,59

Die Gesammtmenge des Kalks beträgt

	37,44
davon ab:	35,59
bleiben	1,85 Kalk,

der weder an Phosphorsäure, noch an Kohlensäure gebunden ist.

Dieser Kalk ist aber im Knochen nicht im kaustischen Zustande vorhanden, sondern unzweifelhaft gebunden an Fluor, man berechnet ihn daher auch als Fluorcalcium.

28 Kalk (1 Aeq.) entsprechen 19 Fluor (1 Aeq.), wie viel Fluor entsprechen 1,85 Kalk?

$$28 : 19 = 1{,}85 : x = 1{,}25 \text{ Fluor.}$$

1,85 Kalk entsprechen 1,17 Calcium; also

$$1{,}17 \text{ Calcium} + 1{,}25 \text{ Fluor} = 2{,}42 \text{ Fluorcalcium.}$$

Wir haben also für die Zusammensetzung der Knochen in 100 Theilen:

Kohlensauren Kalk	7,05
Phosphorsaure Magnesia	2,08
Phosphorsauren Kalk	58,39
Fluorcalcium	2,25
Verlust (organische Substanz)	30,23
	100,00

Will man ganz genau arbeiten und sich bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Magnesia und Ammoniak vor einem daraus resultirenden Verluste sicher stellen, dass bei dem Verkohlen der Knochen ein Theil der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergegangen sein kann, in welchem Zustande sie durch Magnesia und Ammoniak nicht mehr vollständig gefällt wird: so muss man den salzsauren Auszug der Knochenkohle in einer Platinschale zur Verjagung der überschüssigen Säure abdampfen, mit kohlensaurem Natron übersättigen, zur Trockne bringen und die rückständige Salzmasse über einem Spiritus- oder Gasgebläse zusammenschmelzen. Dadurch wird die allenfalls gebildete Pyrophosphorsäure wieder in die gewöhnliche durch Magnesia und Ammoniak vollkommen fällbare Modification der Phosphorsäure übergeführt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser und Salzsäure gelöst und wie oben weiter behandelt.

Nach denselben Methoden wie die Knochen werden Zähne und Ossificationen analysirt.

B. Analyse des Fleisches und drüsiger Organe.

§. 258.

Wir ziehen hier nur jene Methoden in Betracht, welche die Ermittelung der **löslichen** Producte des Stoffwechsels dieser Gewebe zum Zwecke haben. Die von **Liebig** bei seiner Untersuchung der Fleischflüssigkeit befolgte Methode war Ausgangspunkt und Muster für spätere ähnliche Untersuchungen, und ist auch dem im Nachstehenden beschriebenen Verfahren im Wesentlichen zu Grunde gelegt.

Vor Allem arbeite man, wenn man an eine derartige Untersuchung geht, mit möglichst grossen Mengen Material. Weniger wie 10 (je mehr, je besser) Kilogramm des zu bearbeitenden Gewebes sollte man nicht nehmen, wenn man nicht dem Uebelstande ausgesetzt sein will, eine äusserst mühselige Arbeit ohne entscheidende Resultate durchgeführt zu haben.

§. 259.

Qualitative Analyse der Fleischextracte.

In der durch Extraction des Muskelgewebes mit **kaltem** Wasser erhaltenen Flüssigkeit hat man bislang folgende Bestandtheile nachgewiesen: Lösliches **Albumin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin** (Sarkin), **Xanthin, Harnsäure, Inosinsäure** (wie es scheint nicht constant), **Traubenzucker, Inosit**, Salze der **Milchsäure** und **flüchtigen Fettsäuren, Chloralkalien** und **saure phosphorsaure Alkalien.**

Im Pferdefleische ausserdem **Dextrin** (nicht constant), im Fleische von Fischen **Harnstoff, Taurin, Protsäure** und **Scyllit.**

a. Nachweis des Kreatins.

Möglichst fettarmes Fleisch, am besten mit der Wiegmaschine zerkleinert, wird mit kaltem Wasser angerührt, etwa eine Stunde maceriren gelassen, dann das Wasser abgegossen, die Fleischmasse noch einmal mit Wasser übergossen und extrahirt, sodann auf ein Colatorium geworfen, die colirte Flüssigkeit mit dem ersten abgegossenen Wasserauszuge vereinigt, der Rückstand auf dem Colatorium mittelst einer guten Presse tüchtig ausgepresst, und die ausgepresste Flüssigkeit den Wasserauszügen hinzugefügt.

Man erhält so eine mehr oder weniger röthlich gefärbte, trübe, meist schwach sauer reagirende Flüssigkeit. Sollte sich bei ruhigem Stehen an

der Oberfläche derselben Fett ausscheiden, so wird dieses auf mechanischem Wege entfernt. Man erhitzt hierauf die gesammte Flüssigkeit, am besten in einem verzinnten Kessel, rasch zum Aufwallen, entfernt vom Feuer, colirt, presst das Albumincoagulum gut aus und filtrirt die vereinigten Flüssigkeiten durch Papier. Man erhält so ein klares, wenig gefärbtes Filtrat, welches nun noch saurer reagirt wie zuvor.

Um die freie Säure ausser Spiel zu bringen, fügt man zum Filtrate so lange concentrirtes Barytwasser, wie noch Niederschlag oder Trübung entsteht; der Niederschlag: phosphorsauren Baryt und wenig schwefelsauren Baryt, möglicher Weise aber auch Harnsäure und Hypoxanthin enthaltend, wird abfiltrirt und zur weiteren Untersuchung einstweilen bei Seite gestellt. In das Filtrat leitet man einen raschen Strom von Kohlensäure, erhitzt zur vollständigen Ausfällung des kohlensauren Baryts zum Kochen und filtrirt abermals. Auch der Niederschlag von kohlensaurem Baryt ist nicht wegzuwerfen, sondern einstweilen bei Seite zu stellen.

Das Filtrat wird nun, in flache Porzellanschalen vertheilt, auf dem Wasserbade bei einer unter der Kochhitze des Wassers liegenden Temperatur concentrirt; schleimige Häute, die sich während des Abdampfens bilden, sind zu entfernen, aber nicht wegzuwerfen. Sie enthalten kohlensauren Baryt mit caseïnähnlicher Materie, können aber ebenfalls Harnsäure und Hypoxanthin enthalten.

Ist die Flüssigkeit auf etwa $^1/_{20}$ ihres ursprünglichen Volumens eingeengt, und hat sie eine dickliche Beschaffenheit angenommen, so stellt man sie an einen warmen Ort und überlässt sie der weiteren Concentration. Das Kreatin scheidet sich allmählich, zum Theil an der Oberfläche, zum Theil am Boden in kurzen, farblosen Nadeln aus, die sich bei längerem Stehen noch vermehren. Man trennt sie von der Mutterlauge, wo möglich durch ein Filter, wäscht sie mit ein klein wenig Wasser, dann mit Weingeist und krystallisirt sie aus Wasser um. Vergl. §. 112.

Die Mutterlauge, noch etwas weiter eingedampft und an einem kühlen Orte (z. B. im Keller) stehen gelassen, scheidet meistens noch eine zweite Krystallisation von Kreatin aus, die wie oben zu reinigen ist.

b. Nachweis der flüchtigen Fettsäuren, der Milchsäure und des Inosits.

Die Mutterlauge vom Kreatin versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, filtrirt, wenn sich noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt abscheidet, denselben ab und unterwirft das Destillat bei gelinder Wärme aus dem Sandbade der Destillation. Die im Destillate sich findenden flüchtigen fetten Säuren: Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure werden nach §. 77 S. 149 näher untersucht und von einander getrennt.

Man bringt nach beendigter Destillation (welche zu unterbrechen ist, wenn die überdestillirenden Tropfen nicht mehr stark sauer reagiren) den

Destillationsrückstand in einen Stöpselcylinder, und schüttelt mit Aether wiederholt aus. Die ätherischen Lösungen, mittelst der Pipette oder des Scheidetrichters von der unteren, wässerigen Schicht getrennt, werden bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, der Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt, die Lösung zur Verjagung des Aethers gelinde erwärmt, und hierauf mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt; man erwärmt bis zum beginnenden Kochen und filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich allmählich milchsaurer Kalk aus, der nach §. 87 weiter zu studiren ist.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether restirende wässerige Flüssigkeit versetzt man kochend mit Alkohol; bildet sich dabei ein starker, am Boden des Glases haftender Niederschlag, so giesst man die überstehende heisse, alkoholische Lösung durch das Filter; entsteht aber eine flockige, nicht klebende Fällung, so filtrirt man sie ab. Aus dem Filtrate scheidet sich, wenn vorhanden (im Herzfleische), Inosit ab.

c. Nachweis des Kreatins, Hypoxanthins und Xanthins nach Neubauer.

Möglichst fein zerhacktes Fleisch, mit der gleichen Menge Wasser gründlich gemischt, wird im Wasserbade bis auf etwa 60° C. erhitzt, dann colirt, der Rückstand tüchtig ausgepresst, noch einmal mit Wasser angerührt, colirt und abgepresst.

Die vereinigten Flüssigkeiten werden sodann zur Entfernung des Albumins über freiem Feuer möglichst rasch zum Aufwallen erhitzt und colirt. Die vollständig erkaltete Colatur versetzt man nun vorsichtig so lange mit Bleiessig, wie noch ein Niederschlag entsteht, wobei ein Ueberschuss möglichst zu vermeiden ist, sammelt den Bleiniederschlag auf einem Filter und stellt ihn einstweilen bei Seite. Aus dem Filtrate fällt man einen etwaigen Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt und concentrirt das Filtrat vorsichtig im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups. Man stellt ein paar Tage an einen kühlen Ort, wobei sich allmählich das Kreatin in Krystallen abscheidet. Die Kreatinkrystalle werden, wenn eine weitere Vermehrung derselben nicht mehr beobachtet wird, mit Alkohol gewaschen auf einem Filter gesammelt, und wie unter a., weiter behandelt.

Die von dem Kreatin abfiltrirte Mutterlauge vereinigt man mit dem zum Auswaschen desselben benutzten Alkohol, verjagt letzteren durch Erwärmen auf dem Wasserbade, verdünnt die Flüssigkeit, setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, und fällt Sarkin und Xanthin mittelst einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Zur Gewinnung und zur Trennung beider in dem gesammelten und ausgewaschenen Niederschlage verfährt man nach §. 108. S. 211.

d. Nachweis der Harnsäure und des Inosits.

Wenn Harnsäure im Fleische vorhanden ist (reichlich ist sie im Muskelgewebe mit Fleisch gefütterter Hühner nachzuweisen), so ist dieselbe, wenn man nach a. verfährt, zum Theil in den Barytniederschlägen, und in den beim Abdampfen der Flüssigkeit sich bildenden häutigen Massen enthalten. Zum Theil aber scheidet sie sich aus, wenn die Mutterlauge von der Krystallisation des Kreatins mit Alkohol im Ueberschusse gefällt wird. Zur Gewinnung derselben vereinigt man die Barytniederschläge mit diesen durch Alkohol sich ausscheidenden Absätzen, und den während des Abdampfens sich bildenden häutigen Massen, vertheilt in Wasser und säuert stark mit concentrirter Essigsäure an. Nach 36- bis 48stündigem Stehen hat sich die Harnsäure, wenn sie vorhanden ist, gleichzeitig aber auch etwas Xanthin abgeschieden. Man untersucht die Absätze mikroskopisch, behandelt sie mit verdünntem Ammoniak, welches Xanthin löst, aber harnsaures Ammoniak ungelöst lässt, und stellt mit dem Rückstande die Murexidprobe (vergl. §. 93. 1) an.

Ist man zum Nachweise des Kreatins etc. nach c. verfahren, so findet sich die Harnsäure, wenn sie vorhanden ist, in dem Bleiessigniederschlage. Man vertheilt zum Nachweise der Harnsäure, aber zugleich des möglicher Weise ebenfalls darin enthaltenen Inosits den Bleiessigniederschlag in Wasser, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff vollständig, filtrirt vom Schwefelblei ab und concentrirt das Filtrat im Wasserbade; es scheiden sich allmählich die bekannten Krystalle der Harnsäure aus; trennt man diese durch Filtration und dampft das Filtrat so lange ein, bis es sich auf Zusatz von Alkohol bleibend trübt, versetzt hierauf mit dem gleichen Volumen Alkohol unter Erwärmen, so verschwindet die Trübung wieder, nach einigem Stehen aber scheidet sich Inosit in Krystallen aus.

Im Fleische von Hühnern wies G. Meissner die Harnsäure durch folgendes Verfahren nach.

Zerkleinertes Fleisch von Hühnern (4635 Grm.) wurde mit warmem Wasser unter starkem Auspressen extrahirt, das colirte Extract unter Zusatz der geeigneten Menge Schwefelsäure durch Erhitzen coagulirt, das abfiltrirte fast farblose Extract mit Barytwasser ausgefällt, der Ueberschuss des Baryts durch Schwefelsäure entfernt und zur Syrupsconsistenz eingedampft. Nach einigem Stehen in der Kälte schied sich der grösste Theil des Kreatins aus, die Mutterlauge wurde hierauf unter Erwärmen mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, wobei sich allmählich ein brauner Niederschlag und noch ziemlich viel Kreatin abschied. Davon getrennt, wurde die Flüssigkeit abermals heiss mit Alkohol vermischt, und damit so lange fortgefahren, bis sich in der heissen Flüssigkeit bleibende Trübung einstellte. Längere Zeit an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, setzte die Flüssigkeit abermals einen dicken braunen Syrup mit Kreatinkrystallen ab. Von diesem Absatze getrennt, wurde nun die Lösung mit

soviel Alkohol versetzt, bis weiterer Zusatz keine Trübung mehr bewirkte. Allmählich schied sich dann beim Stehen eine gelbliche, klebrige Masse ab, welche mit etwas Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst wurde. Die wässerige Lösung wurde mit Bleiessig ausgefällt, der Bleiniederschlag in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und das Filtrat auf ein kleines Volumen concentrirt. Nach längerem Stehen schied sich ein braun gefärbter, pulveriger Absatz aus, in welchem sich grosse charakteristische braun gefärbte Harnsäurekrystalle durch das Mikroksop nachweisen liessen.

e. Nachweis des Kreatinins.

Nach neueren Untersuchungen ist es wahrscheinlich geworden, dass der Fleischsaft Kreatinin im frischen Zustande gar nicht enthält, dass letzteres vielmehr, wo man es gefunden hatte, durch die Art der Behandlung des Fleisches beim Nachweise des Kreatins (durch die Einwirkung des Barytwassers bei dem Verfahren a.) erst aus dem Kreatin entstanden war.

Zum Nachweise des Kreatinins dient die Mutterlauge von der Kreatinausscheidung, erhalten nach a. Dieselbe wird weiter concentrirt, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung concentrirt und mit einer syrupdicken Lösung von Chlorzink vermischt. Nach einigen Stunden hat sich Kreatinin-Chlorzink als warzige Krystallmasse ausgeschieden. Zur weiteren Constatirung der Doppelverbindung, sowie zur Zerlegung derselben verfährt man nach §. 113 S. 221.

f. Nachweis des Fleischzuckers nach G. Meissner.

Das nach a. erhaltene wässerige, concentrirte Extract des Fleisches wird mit Barytwasser ausgefällt, das Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure von überschüssigem Baryt befreit, sodann mit Bleizucker, hierauf mit Bleiessig und endlich mit Bleiessig und Ammoniak ausgefällt. Der letzterwähnte Niederschlag wird in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung des Hypoxanthins mit essigsaurem Kupferoxyd digerirt. Nach mehrstündiger Digestion filtrirt man abermals, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt, concentrirt das Filtrat und vermischt es mit dem 6- bis 10fachen Volumen absoluten Alkohols; die dadurch entstehende Fällung filtrirt man ebenfalls ab, und vermischt das Filtrat mit einer geringen Menge höchst concentrirter Kalilauge. Es scheidet sich allmählich ein Zucker-Kali enthaltender Niederschlag ab. Derselbe wird mit Weinsäure behandelt, wobei sich weinsaures Kali bildet, dann Alkohol hinzugefügt, worin der Zucker sich löst, während der Weinstein ungelöst bleibt, und das alkoholische Filtrat bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Der Zucker scheidet sich dann bei längerem Stehen in Krystallen ab.

g. Nachweis der Protsäure und des Taurins im Fischfleische.

Der kalt bereitete wässerige Auszug des Fleisches von Fischen (Plötzen, *Leuciscus rutilus*) wie in a., durch Aufkochen von Albumin befreit und mit Barytwasser gefällt, liefert ein Filtrat, aus welchem sich bei genügender Concentration Kreatin ausscheidet. Wird die Mutterlauge vorsichtig mit einer Säure versetzt, so erstarrt sie zu einem Brei durch Ausscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages von Protsäure. Vergl. §. 48. 3. Wird die von diesem Niederschlage getrennte und durch Eindampfen wieder concentrirte Flüssigkeit vorsichtig mit absolutem Alkohol vermischt, so fallen zuerst schwefelsaure Salze nieder, nach deren Entfernung aber scheiden sich aus der klaren Flüssigkeit bald lange Nadeln von Taurin aus, deren Menge auf wiederholten Zusatz von absolutem Alkohol noch zunimmt. Sie sind natürlich nach §. 117 noch näher zu prüfen.

In dem Weingeist bleiben gelöst: Milchsäure, Sarkin, bedeutende Mengen von salzsaurem Kreatinin und andere nicht näher studirte Stoffe (Limpricht).

h. Nachweis des Harnstoffs im Fleische der Fische (Plagiostomen).

Das Fleisch der betreffenden Fische wird mit grobem Glaspulver zerrieben, mit dem $1^1/_2$- bis 2fachen Volumen Weingeist angerührt und gepresst, und der Rückstand noch einmal mit einer geringen Menge Weingeist behandelt. Die erhaltenen filtrirten Auszüge werden zur Verjagung des Weingeistes verdunstet, die Rückstände in Wasser aufgenommen, von thranigen und fettigen Ausscheidungen abfiltrirt, und das Filtrat bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdunstet. Der letztere wird mit heissem absolutem Alkohol behandelt, und 24 Stunden lang stehen gelassen, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Theile scheidet: eine wenig gefärbte, alkoholische Lösung und einen braunen, unlöslichen Absatz.

Die alkoholische Lösung, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Weingeist, darauf von sich abermals abscheidenden fettigen Materien durch Vermischen mit Wasser und Filtriren befreit, wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat vom Bleiniederschlage durch Schwefelwasserstoff entbleit und verdunstet. Es bleibt ein syrupartiger Rückstand, der mit dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt, zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Die Krystalle sind nach §. 106. S. 208 näher zu studiren.

Der braune Absatz enthält Taurin und Scyllit, welche leicht von einander getrennt werden, indem man die mässig concentrirte, wässerige Lösung durch Bleiessig fällt, wobei Scyllit gefällt wird, während Taurin in Lösung geht (Städeler).

i. Nachweis des Dextrins im Pferdefleische.

Dextrin, im Fleische von jungen Pferden aufgefunden, findet sich, wenn es überhaupt vorhanden ist, in den Kreatinmutterlaugen. Dieselben setzen dann, weiter eingedampft, häutige und gallertige Massen ab, die das Dextrin enthalten und sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol in ein leichtes blendendweisses Pulver von schon ziemlich reinem Dextrin verwandeln. Die von den häutigen und gallertigen Massen getrennte Flüssigkeit, mit absolutem Alkohol vermischt, setzt meist noch bedeutende Mengen von Dextrin ab (Limpricht).

§. 260.

Quantitative Bestimmungen.

Bezüglich der Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe, der Fette, der löslichen Extractivstoffe im Allgemeinen und der anorganischen Salze des Muskelgewebes als eines Ganzen, d. h. des Fleisches, fallen die Methoden so vollkommen mit dem bei der Analyse der drüsigen Organe anzuwendenden überein, dass wir sie bei diesen weiter unten erst mittheilen wollen.

§. 261.

Quantitative Bestimmung des Kreatins nach Neubauer.

200 bis 250 Grm. frisches, möglichst fein gehacktes Fleisch werden mit der gleichen Menge Wasser gründlich gemischt, und die Masse 10 bis 15 Minuten im Wasserbade unter stetem Umrühren auf 55° bis 60° C. erhitzt, so dass das Albumin eben zu coaguliren anfängt. Man colirt darauf die Flüssigkeit ab, und presst den Rückstand (mit der Hand) gründlich aus. Den grauweissen Rückstand rührt man noch einmal mit 60 bis 80 CC. Wasser an und presst zum zweiten Male aus. Die vereinigten Flüssigkeiten erhitzt man nun über einer Gaslampe unter Umrühren bis zur vollständigen Coagulation des Albumins, und filtrirt nach dem Erkalten. Die vollständig erkaltete, vom Albumincoagulum abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man darauf so lange mit Bleiessig, wie dadurch noch ein Niederschlag entsteht, vermeidet dabei aber einen nennenswerthen Ueberschuss. Der Bleiniederschlag wird nach einer Stunde auf einem Faltenfilter gesammelt, zweimal ausgewaschen, und aus dem gesammten Filtrat durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei gefällt. Nach dem Filtriren wird das wasserhelle Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade concentrirt. Das Verdunsten kann zuerst in einer grösseren Schale vorge-

nommen werden, ist die Flüssigkeit jedoch bis auf 40 bis 50 CC. concentrirt, so spült man sie zweckmässig in eine kleinere Schale und setzt in dieser das Verdunsten bis auf etwa 5 CC. Rückstand fort. Die Bildung trockener Verdunstungsringe vermeidet man am besten durch häufiges Entfernen der Schale vom Wasserbade und Umschwenken der Flüssigkeit. Hat man genau nach Vorschrift gearbeitet, so stellt der Rückstand einen schwach gelblich gefärbten (ein braun gewordener ist unbedingt zu verwerfen) dünnen Syrup dar, der 2 bis 3 Tage an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, eine reichliche Krystallisation von farblosem Kreatin liefert. Man verfährt nun zur vollständigen Aufsammlung des Kreatins in nachstehender Weise:

Die Mutterlauge von den Krystallen giesst man in ein kleines Bechergläschen ab und lässt die Krystallisation in der Schale so viel wie möglich abtropfen. Die klare abgegossene Flüssigkeit hält nur einzelne Kreatinkrystallchen suspendirt; um diese nicht zu verlieren, verdünnt man die Flüssigkeit im Bechergläschen mit dem doppelten bis 3-fachen Volumen Weingeist von 90 Proc. Man giesst nun dieselbe sammt den Kreatinkryställchen auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes, mit Alkohol angefeuchtetes, kleines, glattes Filter, lässt vollständig ablaufen, übergiesst hierauf die Hauptkrystallmasse in der Schale ebenfalls mit Weingeist von 90 Proc. und bringt sie auf das Filter, oder benutzt auch wohl zum Daraufspülen das zuerst erhaltene weingeistige Filtrat. Ist Alles auf das Filter gebracht, die Schale gründlich nachgespült und die Flüssigkeit vollständig abgelaufen, so wäscht man die Krystalle auf dem Filter 1- bis 2mal mit wenig Weingeist von 90 Proc., dann mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Nach Abzug des Filtergewichts erhält man jenes des Kreatins.

Da das krystallisirte Kreatin bei 100° C. 12,17 Proc. Wasser verliert, so hat man die bei 100° C. gewogene Kreatinmenge mit 1,1386 zu multipliciren, um den Gehalt an krystallisirtem Kreatin zu bekommen.

§. 262.

Quantitative Bestimmung des Sarkins und Xanthins nach Neubauer.

Es dient dazu, die nach §. 261 vom Kreatin abfiltrirte Mutterlauge mit den alkoholischen Waschflüssigkeiten vereinigt. Nachdem der Alkohol durch Erwärmen der vereinigten Flüssigkeiten im Wasserbade verjagt ist, wird der Rückstand mit Wasser auf 100 bis 150 CC. mit Wasser verdünnt. Der so erhaltenen schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit setzt man Ammon bis zur stark alkalischen Reaction zu und fällt Sarkin und Xanthin durch eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Den gelblich gefärbten, flockigen Niederschlag lässt man gut absetzen, wäscht ihn

ein bis zweimal mit schwach ammonhaltigem Wasser durch Decantation aus, bringt ihn hierauf auf ein glattes, gut filtrirendes Filter, und vollendet das Auswaschen. Nun stösst man das Filter durch, spritzt den Niederschlag mit kalter Salpetersäure von 1,1 specifischem Gewichte in ein Kölbchen, erhitzt zum Kochen und setzt so lange weitere Salpetersäure zu, bis in einer der Kochhitze nahen Temperatur alles zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit gelöst ist. Häufig bleiben hierbei einige, leicht als Chlorsilber zu erkennende Flocken zurück; man lässt diese absetzen, giesst die klare Flüssigkeit in ein Becherglas ab, erwärmt das zurückbleibende Chlorsilber noch einmal mit etwas Salpetersäure, und filtrirt durch ein kleines Filterchen in die zuerst erhaltene Hauptflüssigkeit. Nach 6stündigem Stehen bringt man das inzwischen auskrystallisirte Sarkin-Silberoxyd auf ein mit Salpetersäure ausgezogenes, bei 100°C. getrocknetes und gewogenes Filter, und wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, und durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird. Das Filter mit Inhalt wird dann bei 100° C. getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. 100 Thle. des gefundenen salpetersauren Sarkin-Silberoxyds entsprechen 44,45 Thln. Sarkin.

Die von dem salpetersauren Sarkin-Silberoxyde abfiltrirte Salpetersäure giebt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak einen gelblich gefärbten flockigen Niederschlag von Xanthinsilberoxyd, aus welchem sich leicht reines Xanthin darstellen lässt (vergl. §. 107), welches dann bei 100° C. getrocknet und gewogen werden kann.

§. 263.

Qualitative Analyse der parenchymatösen Säfte drüsiger Organe.

In den durch Extraction der drüsigen Organe mit Wasser oder verdünntem Weingeist erhaltenen Flüssigkeiten hat man im Allgemeinen folgende Bestandtheile nachgewiesen:

Lösliches Albumin, Kreatin, Sarkin, Xanthin, Guanin, Harnsäure, Taurin, Cystin, Leucin und Tyrosin, Harnstoff, Traubenzucker, Inosit, Scyllit, Milchsäure, Bernsteinsäure, flüchtige Fettsäuren und die anorganischen Salze des Blutes.

Ausserdem wurden oxalsaure Salze je einmal in Lunge und Nieren, und in der Leber Gallensäuren und Gallenpigmente, — Kupfer und Blei fast constant spurenweise in der Leber, häufig in der Milz nachgewiesen.

Die Untersuchungsmethoden für die Drüsenextracte sind ähnliche, wie jene für das Fleisch, namentlich lässt sich die Liebig'sche Methode hier ebenfalls ganz gut in Anwendung ziehen und wird dann so verfahren, wie §. 259 a, b, c, d angegeben. Die Mutterlauge von einer etwaigen Kreatinkrystallisation weiter concentrirt, scheidet hier häufig Leucin und Tyro-

sin aus, welche nach §. 115 S. 225 getrennt werden können. Destillirt man die rückständige Flüssigkeit mit Schwefelsäure, so erhält man im Destillate etwa vorhandene flüchtige Fettsäuren; aus dem Destillationsrückstande können durch öfteres Schütteln mit Aether Milchsäure und Bernsteinsäure erhalten werden; letztere krystallisirt, wenn vorhanden, beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung. Die wässerige Schicht kann nach §. 259 b. auf Inosit geprüft werden.

Eine andere Methode wurde bei derartigen Untersuchungen von Städeler und seinen Schülern eingeschlagen.

Die noch frischen, fein zerhackten, oder auch wohl durch Verreiben mit grobem Glaspulver zerquetschten Organe werden mit Wasser angerührt und ausgepresst. Aus den colirten Flüssigkeiten wird das Albumin durch Kochen, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Essigsäure coagulirt und das Filtrat durch Bleiessig gefällt. Aus dem Filtrate vom Bleiniederschlage entfernt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, verdampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz, behandelt mit siedendem, starkem Weingeist und verdunstet den Auszug zur Krystallisation, wobei sich Leucin und Tyrosin, welches letztere bei Gegenwart von Extractivstoffen keineswegs unlöslich ist, und möglicherweise auch Taurin ausscheidet. Sind grössere Mengen von Tyrosin vorhanden, so findet es sich in dem in Weingeist unlöslichen Rückstande, der zuweilen auch Glutin enthält. Der Bleiessigniederschlag kann Harnsäure, Sarkin, Xanthin, Inosit, Cystin, möglicherweise auch Tyrosin und Taurin enthalten. Man zerlegt ihn nach dem Auswaschen, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff und concentrirt das Filtrat, wobei sich die Harnsäure, wenn sie vorhanden ist, in Krystallen abscheidet; aus dem Filtrate erhält man Inosit, daneben scheiden sich, wenn sie vorhanden sind, gewöhnlich auch Cystin, Xanthin und Hypoxanthin aus.

Zur Gewinnung des Xanthins und Sarkins verfährt man übrigens am zweckmässigsten nach Neubauer, wie §. 259 c. angegeben.

Harnsäure wies G. Meissner in den Lebern mit Fleisch gefütterter Hühner in reichlicher Menge durch nachstehendes Verfahren nach:

Die gewonnenen Extracte (mit warmem Wasser bereitet) werden durch Aufkochen und Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure coagulirt, die vom Eiweisscoagulum abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Barytwasser ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus dem Filtrate ein etwaiger Ueberschuss von Baryt durch Schwefelsäure entfernt. Hierbei hat man den Vortheil, dass durch den Baryt- und später den Schwefelsäureniederschlag etwa vorhandenes Glykogen mit niederfällt. Man concentrirt dann das Filtrat bis auf ein kleines Volumen und überlässt der Ruhe. Schon beim Erkalten der genügend concentrirten, so lange noch heiss, völlig klaren Flüssigkeit scheiden sich harnsaure Alkalien reichlich, und zwar gerade so wie die Harnsedimente, als gelbes oder gelbbraunes Pulver aus.

Bezüglich der Nachweisung des Glykogens in der Leber Vergl. §. 265.
Bezüglich des Nachweises des Harnstoffs, Scyllits etc. in den Organen von Fischen und Plagiostomen vergl. §. 259 h.

Quantitative Bestimmungen.

§. 264.

Quantitative Bestimmung des Sarkins und Xanthins.

Dieselbe kann so wie beim Fleische §. 262 angegeben, nach der Neubauer'schen Methode ausgeführt werden; nur ist dazu Folgendes zu bemerken. Sind, wie dies bei der Milz in der That der Fall ist, Sarkin und Xanthin in nahezu gleicher Menge vorhanden, oder sollte das Xanthin gar überwiegen, so fällt mit der Sarkinsilberoxydverbindung auch etwas salpetersaures Xanthinsilberoxyd heraus. In diesem Falle reagirt das Wasser in Folge der allmählichen Zersetzung des salpetersauren Xanthinsilberoxyds fort und fort sauer, und es bleibt dann nichts übrig, als die gemischten Verbindungen aus heisser Salpetersäure unter Zusatz einiger Tropfen Silberlösung umzukrystallisiren. Ueberhaupt dürfte in diesem Falle die Genauigkeit der Bestimmung wesentlich beeinträchtigt sein.

§. 265.

Quantitative Bestimmung des Zuckers und des Glykogens in der Leber nach Winogradoff.

Ein ausgeschnittenes Stück der Leber wird möglichst schnell gewogen und in stark kochendes Wasser geworfen, dann fein zerschnitten und mit Thierkohle in einem Mörser zerrieben. Man bringt dann die gesammte Masse auf ein Filter und wäscht mit destillirtem Wasser so lange nach, bis das ablaufende Filtrat vollkommen klar ist. Man giesst nachher dasselbe in das 5-fache Volum starken Weingeists und überlässt es der Ruhe. Nach 24 Stunden wird das gefällte Glykogen auf ein Filter gebracht und mehrere Male mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat sammt dem zum Auswaschen benutzten Alkohol dient zur Bestimmung des Zuckers nach der Fehling'schen Methode, vergl. §. 161 b. und wird zu diesem Zwecke im Wasserbade abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in der wässerigen Lösung der Zucker bestimmt. Das Glykogen auf dem Filter wird in Wasser gelöst; abermals durch Alkohol niedergeschlagen, dann auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen

Filter gesammelt, auf demselben mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Um es aber frei von anhängenden Albuminaten zu erhalten, dürfte es gerathener sein, die wässerige Lösung desselben mit einigen Tröpfchen Essigsäure versetzt zum Kochen zu erhitzen, die sich dabei abscheidenden Albuminate abzufiltriren, aus dem Filtrate dann das Glykogen durch Alkohol zu fällen und wie oben weiter zu verfahren.

Auf Genauigkeit kann aber das Verfahren auch mit dieser Modification keinen Anspruch erheben.

§. 266.

Quantitative Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe, des Fettes, des löslichen Albumins, der extractiven Materien und der unlöslichen Albuminate der Gewebe und Organe.

Unter Umständen können derartige Bestimmungen für bestimmte physiologische Fragen nöthig werden und wir geben daher kurz die dabei zur Anwendung kommenden Methoden.

Man beginnt damit, das fragliche Gewebe, wo dies nöthig ist, von den grösseren Gefässen und eventuell auch Nerven, die sich herauspräpariren lassen, zu befreien, und verwendet wo möglich verschiedene Parthien des Gewebes zur Untersuchung.

Ein Theil der Substanz wird nun so viel wie möglich zerkleinert (fein zerhackt, wenn die Substanz fester, in einem Porzellanmörser zu Brei zerrieben, wenn sie weicher ist), in drei Parthien getheilt und zu den einzelnen Gewichtsbestimmungen verwendet.

1. Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe.

Eine gewogene Menge der Substanz wird in einer tarirten Porzellanschale bei 100° C. so lange getrocknet, wie ihr Gewicht noch abnimmt, und dann abermals gewogen; der Gewichtsverlust entspricht dem Wasser, der Rückstand den festen Stoffen überhaupt.

2. Bestimmung des Fettgehaltes.

Wenn man mit dem Materiale haushälterisch umzugehen gezwungen ist, so verwendet man zur Bestimmung des Fettes die in 1 getrocknete Parthie, digerirt sie mit Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, verdampft die ätherischen Auszüge und wägt ihren Rückstand; er entspricht dem Gewichte des Fettes. Hat man jedoch Material genug, so wird das Fett aus einer eigenen, getrockneten Parthie bestimmt.

Zur Extraction solcher Substanzen mit Aether ist der in Fig. 1 abgebildete und dort näher beschriebene Bibra'sche Apparat sehr geeignet. Soll er zu quantitativen Fettbestimmungen Anwendung finden, so muss, um allen Verlust zu meiden, die getrocknete und zu entfettende Substanz,

vorher passend zerkleinert, in Filtrirpapier, welches vorgängig entfettet worden, eingewickelt und so in die Röhre *a* eingebracht werden, indem sonst trotz der Baumwollenpfröpfe leicht durch die Aetherdämpfe etwas der zu entfettenden Substanz in den Kolben *A* mit übergerissen werden könnte. Man setzt hierauf den Apparat in Thätigkeit, wiederholt die Operation des Entfettens so lange, wie der Aether noch etwas aufnimmt, bringt dann die ätherischen, im Kolben *A* angesammelten Auszüge in ein steiles Becherglas, verdampft im Wasserbade und wägt den Rückstand. Er ist gleich den extrahirten Fetten.

3. *Bestimmung des löslichen Albumins.*

Eine gewogene Menge der zerkleinerten Substanz wird mit kaltem Wasser behandelt. Der erhaltene Auszug wird filtrirt, das Albumin durch Kochen coagulirt, das Coagulum auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Das Ausziehen mit Wasser muss so lange fortgesetzt werden, wie eine Probe des Filtrats beim Kochen noch ein Coagulum absetzt.

4. *Bestimmung der extractiven Materien.*

Das Filtrat vom Albumincoagulum wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen.

5. *Bestimmung des Glutins.*

Die mit kaltem Wasser erschöpfte Substanz wird mit einer neuen Menge Wasser durch 18 bis 24 Stunden gekocht, hierauf filtrirt und das zur Trockne gebrachte Filtrat als Glutin berechnet.

6. *Bestimmung der unlöslichen Albuminate.*

Zieht man die Summe des erhaltenen und auf 100 Gewthle. berechneten Fettes, löslichen Albumins, der Extractivstoffe und des Glutins ab von der ganzen Menge der festen Stoffe überhaupt, so erhält man die Menge der unlöslichen Albuminate.

§. 267.

Quantitative Bestimmung der Asche von Geweben.

Zur Bestimmung der Gesammtasche der Gewebe wird eine gewogene Menge derselben im Wasserbade getrocknet, dann im Luftbade längere Zeit bei einer Temperatur von 120° bis 130° C. erhitzt und hierauf in einer Platinschale bei gelinder Hitze verkohlt. Die Kohle erschöpft man mit Wasser und verfährt weiterhin genau so, wie es §§. 196 angegeben ist.

Wenn es nicht auf besondere Genauigkeit ankommt, kann man auch

die Kohle direct unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammoniak so lange bis zur dunklen Rothgluth in einem Porzellanglühschälchen erhitzen, bis sie völlig verbrannt und die Asche völlig kohlefrei geworden ist. Man wägt nach dem Erkalten und erhält nach Abzug des bekannten Gewichts des Schälchens jenes der Asche für die in Arbeit genommene Gewichtsmenge der Substanz.

Diese Methode ist jedoch nicht anwendbar beim Gehirn und Nervengewebe, weil bei diesen die durch Zersetzung der phosphorhaltigen Fette (Lecithin u. a.) gebildete Phosphorsäure die vollständige Verbrennung der Kohle hindert, flüchtige Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, aus ihren Verbindungen austreiben kann, und endlich durch die Kohle selbst zum Theil reducirt wird.

Man muss, um diesem Uebelstande zu begegnen, das Gewebe vorher mit Aether und kochendem absoluten Alkohol erschöpfen, die rückständige, nun fettfreie Substanz nach den bekannten Regeln verkohlen und veraschen, die alkoholischen und ätherischen Auszüge verdunsten, den Rückstand mit salpetersaurem Baryt gemischt ebenfalls veraschen und darin die Phosphorsäure, sowie die übrigen in die alkoholisch-ätherische Lösung übergegangenen anorganischen Bestandtheile für sich bestimmen.

§. 268.

Quantitative Bestimmung des Eisenoxydes in den Lungen bei *Siderosis*.

In den Lungen häuft sich bei Individuen, welche dem Verstäuben des feinzertheilten Eisenoxyds (Colcothars) in Spiegelschleifereien etc. ausgesetzt sind, zuweilen Eisenoxyd in solcher Menge an, dass dadurch eine eigene Inhalationskrankheit (*Siderosis*) und eine eigenthümliche Veränderung des Lungengewebes veranlasst wird.

Es kann unter Umständen von Interesse sein, den Eisenoxydgehalt der Lungen an dieser Krankheit zu Grunde gegangener Individuen kennen zu lernen. Man verfährt in einem solchen Falle wie folgt:

Eine gewogene, zweckmässig klein zerschnittene Menge des Lungengewebes wird im Wasserbade getrocknet, und dann so lange noch im Luftbade einer Temperatur von 110° bis 120° C. ausgesetzt, wie noch Gewichtsabnahme stattfindet. Nach Abzug des bekannten Gewichtes des Gefässes, in welchem das Trocknen vorgenommen wurde, erhält man das Gewicht der sogenannten Trockensubstanz, zugleich aber auch den Wassergehalt des Gewebes.

Die Trockensubstanz wird hierauf in einer Platinschale, oder in einem Porzellanglühtiegel verkohlt und die Kohle unter wiederholtem vorsichtigem Zusatze von salpetersaurem Ammoniak (welches bei seiner Zersetzung und dem dabei frei werdenden Sauerstoff die raschere Verbrennung der Kohle bewirkt) eingeäschert. Man zieht dann die Asche mit Salzsäure

aus und bestimmt in der salzsauren Lösung das Eisenoxyd gewichtsanalytisch oder maassanalytisch.

a. Bestimmung des Eisenoxyds, gewichtsanalytisch durch Fällung.

Die salzsaure Lösung der Asche wird, ohne sie zu filtriren, in eine Porzellanschale gespült, das Gefäss, in welchem sie enthalten war, mit Wasser nachgewaschen, die gesammte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene verdunstet, der Rückstand noch etwas stärker auf dem Sandbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Salzsäure befeuchtet, und dann unter Zusatz von Salzsäure und Wasser so lange erwärmt, bis Alles mit Ausnahme von etwas rückständiger Kieselerde in Lösung gegangen ist. Man filtrirt nun durch ein kleines Filter, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser gut nach, vereinigt Waschwasser und Filtrat, und setzt Salmiak, kaustisches Ammoniak und hierauf Schwefelammonium hinzu, so lange noch etwas gefällt wird. Sämmtliches Eisen wird dadurch als Schwefeleisen gefällt. Letzteres sammelt man auf einem aschenfreien Filter, wäscht es auf demselben mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, so lange aus, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrats, auf Platinblech verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man bringt hierauf das Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, übergiesst mit Salzsäure, fügt etwas Salpetersäure hinzu und erwärmt so lange, bis alles Schwefeleisen gelöst ist und die Lösung die rein gelbe Farbe der Eisenchloridlösungen angenommen hat; nun filtrirt man abermals durch ein kleines Filterchen, spült mit Wasser mehrmals nach, sammelt Filtrat und Waschwasser in einem Becherglase oder Glaskölbchen, setzt Salmiak und kaustisches Ammoniak bis zur stark und bleibend alkalischen Reaction hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Kochen. Das Eisenoxydhydrat scheidet sich grobflockig ab und setzt sich, wenn die Lösung hinreichend erwärmt war, gut unter einer klaren Flüssigkeit ab. Man sammelt dann den Niederschlag auf einem Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, wäscht ihn vollständig aus, was unter Anwendung der Wasserluftpumpe oder des Zweiflaschenapparates sehr rasch von Statten geht, trocknet ihn im Filter und glüht ihn sammt letzteren in einem gewogenen Platintiegel sehr heftig, wobei man für guten Luftzutritt Sorge trägt. Sodann lässt man erkalten und wägt. Nach Abzug des Gewichtes des Tiegels und des Gewichtes der Filterasche erhält man jenes des Eisenoxydes, welches als solches für das frische Gewebe und für die angewendete Trockensubstanz in Rechnung gebracht wird.

b. Bestimmung des Eisenoxydes, maassanalytisch mittelst Chamäleonlösung.

Man bereitet sich wie in a. angegeben, eine möglichst wenig überschüssige Säure enthaltende salzsaure Lösung der Asche (ohne Zusatz von Salpetersäure), verwandelt das in der Lösung enthaltene Eisenchlorid

nach der in §. 194 c. und d. genau angegebenen Methode in Chlorür und verfährt überhaupt wie dort näher ausgeführt, nur muss die titrirte Auflösung des Chamäleons in diesem Falle concentrirter sein. 10 C. C. derselben sollen etwa 0,1 Grm. Eisen oder 0,286 Grm. Eisenoxyd entsprechen.

§. 269.

Quantitative Bestimmung der Kieselerde (des Sandes) in den Lungen und den Bronchialdrüsen bei Steinstaubinhalationskrankheiten.

In den Lungen und Bronchialdrüsen von Steinhauern etc. finden sich oft beträchtliche Mengen von Sandstaub. Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung desselben, so verfährt man wie folgt:

Eine gewogene Parthie der Lungen oder der Bronchialdrüsen wird scharf getrocknet und im Porzellantiegel unter Luftzutritt verkohlt, sodann die erhaltene Kohle so lange unter tropfenweise erfolgendem Zusatz von rauchender Salpetersäure geglüht, bis die Asche vollkommen weiss gebrannt ist. Sodann wird dieselbe in einem Glaskolben so lange mit Salzsäure erwärmt, bis unaufgeschlossene Theile derselben nicht mehr wahrgenommen werden können, hierauf die Lösung sammt dem Rückstande ohne zu filtriren in eine Porzellanschale übergegossen, der Glaskolben noch einige mal mit Wasser nachgespült, um alles an den Wänden des Kolben Anhängende in die Schale zu bringen. Man verdampft nun im Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand bis auf 200° C., so lange noch saure Dämpfe entweichen, lässt dann den staubtrockenen Rückstand erkalten und befeuchtet ihn gleichmässig mit einigen Tröpfchen Salzsäure. Man lässt die Salzsäure einige Minuten lang einwirken, giesst dann Wasser auf, erhitzt bis zum beginnenden Kochen, sammelt die unlösliche Kieselerde auf einem aschefreien Filter, oder auf einem solchen Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, wäscht gut aus, trocknet und bringt Kieselerde sammt Filter in einen gewogenen Platintiegel. Man erhitzt nun zuerst bei bedecktem Tiegel, so lange noch Flamme aus demselben schlägt, vorsichtig und gelinde, dann aber, wenn das Filter völlig verkohlt ist, nimmt man den Deckel ab, stellt ihn schief, legt den Deckel daran (vergl. §. 5 und Fig. 12), und glüht so lange heftig, bis alle Kohle verbrannt ist. Nun lässt man erkalten, bedeckt den Tiegel wieder und wägt. Nach Abzug des Gewichtes des letzteren und des Gewichtes der Filterasche erhält man jenes der Kieselerde für das in Arbeit genommene Gewebe.

VI.

Analyse der Concretionen.

§. 270.

Zuweilen bilden sich im lebenden Thierkörper und zwar entweder in Absonderungsflüssigkeiten, oder auch wohl im Parenchym der Organe nichtorganisirte, feste, pathologische Ablagerungen, welche man im Allgemeinen Concretionen nennt, und die meist aus gewissen Niederschlägen innerhalb der Flüssigkeiten oder Organe ihren Ursprung nehmen. Diese Niederschläge aber entstehen ihrerseits wieder dadurch, dass ursprünglich gelösten Stoffen das Lösungsmittel entzogen, oder irgend eine chemische Veränderung in der Flüssigkeit oder dem Blastem eingeleitet wird.

Die Concretionen erscheinen entweder in Gestalt pulverförmiger Niederschläge, oder kleiner Krystalle, und dann heissen sie auch Sedimente, — von den wichtigeren derselben, den im Harne vorkommenden, war bereits die Rede, — oder sie bilden grössere compacte Massen, und dann nennt man sie Steine.

Man kennt: Harnsteine, Prostatasteine, Speichelsteine, Thränensteine, Bronchialsteine, Lungensteine, Nasen-, Rachen- und Tonsillensteine, Pancreassteine, Gallensteine, Darmsteine, Muskel-, Venensteine u. a. m.

§. 271.

Chemische Bestandtheile der Concretionen.

Die Zahl der Stoffe, welche die Hauptmasse der Concretionen ausmachen, ist nicht gross. Eigentliche Bildungsbestandtheile der Concretionen sind:

Harnsäure mit ihren Salzen — Xanthin — Cystin — phosphorsaure Erden — phosphorsaure Ammoniak-Magnesia — oxalsaurer Kalk — kohlensaurer Kalk — kohlensaure Magnesia — Cholesterin — Gallenpigmente und eingetrocknete und verhärtete Blut- oder Faserstoffcoagula.

Als Bindemittel, oder weniger wesentliche Beimengungen finden sich in Concretionen:

Mucin, Hämatin, Gallensäuren und lösliche Salze.

Da alle diese Bestandtheile in Bezug auf Verhalten und Nachweis im ersten Theile bereits genau abgehandelt sind, so sollen im Folgenden nur die allgemeinen Methoden ihrer Untersuchung, sowie die durch ihren verschiedenen Ursprung, und ihre verschiedene Constitution sich ergebenden Modificationen der Methode angegeben werden.

Will man nur die Hauptbestandtheile einer Concretion kennen lernen, was in der Mehrzahl der Fälle die vom Arzte oder Physiologen gestellte Frage genügend beantwortet, so reicht man bei solchen Untersuchungen mit Löthrohr, Platinblech und wenigen Reagentien aus.

Die Untersuchung beginnt übrigens auch hier mit dem Studium der physikalischen Charaktere, wobei ganz besonders hervorzuheben ist, dass die Concretionen sehr häufig concentrische Schichtungen zeigen, deren Zusammensetzung eine verschiedene ist, so dass man, um in solchem Falle eine Uebersicht über die chemische Beschaffenheit des ganzen Steins zu erhalten, die verschiedenen Schichten einzeln für sich der Untersuchung unterwerfen muss.

Man unterscheidet in Bezug auf das Verhalten in der Hitze:

1. vollkommen verbrennliche Steine,
2. zum Theil verbrennliche,
3. unverbrennliche.

I. In vollkommen verbrennlichen Steinen können enthalten sein: Harnsäure, harnsaures Ammoniak, Xanthin, Cystin, Cholesterin, — Gallenpigment, Faserstoffcoagula.

II. In zum Theil verbrennlichen Concretionen können enthalten sein: Harnsaures Natron, harnsaures Kali, harnsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk und alle obigen in I. angegebenen Stoffe, wenn sie mit feuerbeständigen Substanzen gemengt sind.

III. Unverändert in der Hitze bleiben solche Concretionen, die keine organische Bestandtheile enthalten.

§. 272.

Schema zur Untersuchung von Concretionen.

1. Steine, welche beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennen.

a. Die salpetersaure Auflösung giebt nach dem Abdampfen mit Ammoniak die Murexidprobe.		b. Die salpetersaure Auflösung giebt nach dem Abdampfen mit Ammoniak nicht die Murexidprobe.		Die Probe verbrennt mit hellleuchtender Flamme,		Die Probe besitzt eine braune Farbe, ist bröcklich, ockerartig und verbrennt mit thierischem Geruch,	
α. Mit Aetzkali in der Kälte keine Ammoniakentwickelung: **Harnsäure.**	β. Mit Aetzkali in der Kälte Ammoniak gebend: **Harnsaures Ammoniak.**	Die salpetersaure Lösung beim Abdampfen gelb werdend, der gelbe Rückstand wird durch Kali rothgelb, beim Erhitzen damit violettroth: **Xanthin.**	Die salpetersaure Lösung beim Abdampfen dunkelbraun werdend; die Concretion in kohlensaurem Natron und in kaustischem Ammoniak löslich, in kohlensaurem Ammoniak unlöslich, aus ihren Lösungen in Säuren durch kohlensaures Ammoniak gefällt; aus der Lösung in kaustischem Ammoniak durch Essigsäure gefällt; aus der Lösung in Aetzammoniak in mikroskopischen sechsseitigen Tafeln krystallisirend: **Cystin.**	besitzt deutlich krystallinisches Gefüge, ist in Alkohol beim Erhitzen löslich, krystallisirt daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in kaustischem Kali unlöslich: **Cholesterin.**	stösst beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Horn aus und bläht sich auf. Ist in kaustischem Kali löslich, aus dieser Lösung durch Essigsäure fällbar, im Ueberschuss der Essigsäure löslich und dann durch Ferrocyankalium fällbar: **Faserstoff oder Blutcoagula.**	in Alkohol und Wasser wenig löslich, in Kali löslich mit dunkelbrauner Farbe. Salpetersäure bewirkt in dieser Lösung die dem Gallenfarbstoff charakteristischen Farbenveränderungen: **Gallenpigment.**	in Alkohol löslich, die Lösung bitter schmeckend, mit Zucker und Schwefelsäure prächtig violett-rothe Färbung gebend: **Gallensäuren.**

2. Steine, welche beim Erhitzen auf Platinblech einen beträchtlichen Rückstand hinterlassen.

1. Der Rückstand schmilzt leicht vor dem Löthrohre.	2. Der Rückstand schmilzt nicht vor dem Löthrohre.			3. Die Probe giebt mit Salpetersäure und Ammoniak die Reaction der Harnsäure, hinterlässt aber beim Glühen einen Rückstand.			
	Glührückstand nicht alkalisch.	Glührückstand alkalisch.					
Die Probe entwickelt, vor dem Glühen mit Kali erwärmt, Ammoniak, giebt beim Glühen ebenfalls Ammoniakgeruch und nimmt dabei eine grauweisse Farbe an. Die Probe löst sich ferner vor dem Glühen in Essigsäure und wird aus der essigsauren Lösung durch Ammoniak krystallinisch gefällt: **Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.**	a. Rückstand weiss. Die Probe braust weder vor noch nach dem Glühen, ist in Salzsäure löslich und aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak fällbar. Auch in Essigsäure löslich. Die essigsaure Lösung giebt mit oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk: **Basisch-phosphorsaurer Kalk.**	b. Die frische Probe von Essigsäure nicht angegriffen, von Mineralsäuren ohne Aufbrausen gelöst, und durch Ammoniak niedergeschlagen; der Rückstand alkalisch, mit Säuren brausend: **Oxalsaurer Kalk.**	c. Die Probe verbreitet beim Glühen ein stark weisses Licht, braust vor dem Glühen mit Säuren, wird aus der neutralisirten salzsauren Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt: **Kohlensaurer Kalk.**	a. Derselbe schmilzt vor dem Löthrohre und ertheilt der Löthrohrflamme eine intensiv gelbe Färbung: **Harnsaures Natron.**	b. Verhält sich wie a., giebt aber keine gelbe Flamme, sondern eine violette, und in der salzsauren Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag: **Harnsaures Kali.**	c. Schmilzt nicht vor dem Löthrohre und verhält sich nach dem Glühen als kohlensaurer Kalk: **Harnsaurer Kalk.**	d. Schmilzt nicht vor dem Löthrohre, der Rückstand löst sich mit schwachem Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt: **Harnsaure Magnesia.**

§. 273.

I. Blasen- und Nierensteine des Menschen.

Hier hat man Rücksicht zu nehmen auf Harnsäure und harnsaure Salze, Xanthin, Cystin, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, phosphorsauren Kalk, kohlensauren Kalk, Fett und Albuminate.

1. Harnsteine, grösstentheils oder ganz aus Harnsäure bestehend, sind die häufigsten. Solche Steine sind meist hart, von rothbrauner, braungelber, selten weisser Farbe; ihre Oberfläche ist glatt, oder mit stumpfen Warzen besetzt, der Bruch krystallinisch oder erdig. Der Durchschnitt zeigt dünne, concentrische Schichten.

2. Harnsteine, nur aus harnsaurem Ammoniak bestehend, sind selten, gewöhnlich sind solche Steine Gemenge von harnsaurem Ammoniak mit freier Harnsäure und anderen harnsauren Salzen. Sie kommen meist bei Kindern vor. In ihren physikalischen Charakteren kommen sie meist mit den eigentlichen Harnsäuresteinen überein.

3. Harnsaure Salze mit feuerbeständiger Basis sind bisher nur als Beimengungen von Steinen aus Harnsäure gefunden worden.

4. Steine aus oxalsaurem Kalk sind häufig. Sie sind gewöhnlich rund, meist aber mit einer Menge von Warzen besetzt (Maulbeersteine), sind dunkel, bräunlich gefärbt und ziemlich gross, — zuweilen aber kleiner, blasser und glatt: Hanfsamensteine.

5. Steine aus phosphorsauren Erden. Diese Steine haben eine weissliche Farbe, sind erdig, kreidig, bisweilen porös, zuweilen geschichtet und schalig.

6. Steine aus Xanthin sind sehr selten; ein von Wöhler untersuchter Stein war an der Oberfläche von hellbrauner, stellenweise von weisslicher Farbe, auf dem Bruche matt, bestand aus concentrischen Schichten, bekam durch Reiben Wachsglanz, und hatte ungefähr dieselbe Härte wie die harnsauren Steine.

7. Steine aus Cystin sind ebenfalls selten. Sie haben eine gelbliche Farbe, eine glatte Oberfläche, auf dem Bruche ein krystallinisches Aussehen.

8. Steine aus indifferenten organischen Stoffen bestehend, sind bisher selten beobachtet. Ueber ihr äusseres Ansehen lässt sich nichts Charakteristisches angeben.

Kieselerde ist in Steinen höchst selten beobachtet, und immer nur in geringer Menge vorhanden. Kohlensaurer Kalk dagegen findet sich mit kohlensaurer Magnesia zuweilen in Harnsteinen neben anderen Bestandtheilen.

§. 274.

Qualitative und quantitative Analyse der Harnsteine.

Zur qualitativen Analyse der Harnsteine ist bereits die nöthige Anleitung theils bei den betreffenden Stoffen selbst, theils in dem obigen Schema gegeben.

Den beim Glühen der Steine bleibenden Rückstand untersucht man nach dem weiter unten anzugebenden Verfahren bei der qualitativen Analyse der Asche von Thiersubstanzen. Bei vollkommen verbrennlichen Harnsteinen hat man nur auf Harnsäure, harnsaures Ammoniak, Xanthin und Cystin Rücksicht zu nehmen. Ihre Ermittelung geschieht, wie bei den betreffenden Stoffen selbst und bei den Harnsedimenten §. 141 angegeben ist.

Bei theilweise verbrennlichen Steinen ermittelt man die Natur der möglicher Weise in Betracht kommenden Stoffe in nachstehender Weise:

Eine Probe des Steins wird möglichst fein gepulvert und mit Wasser in der Kochhitze erschöpft, man filtrirt und lässt erkalten. Waren harnsaures Natron oder Kali oder ein Gemenge beider harnsaurer Salze vorhanden, so fallen dieselben beim Erkalten grösstentheils heraus und werden dann nach §. 143. 1. näher geprüft. Den Rückstand behandelt man sodann mit Essigsäure, welche vorhandene phosphorsaure Erden löst, oxalsauren Kalk aber ungelöst lässt. Man behandelt den hiervon bleibenden Rückstand nach dem Auswaschen mit Salzsäure. Besteht derselbe aus oxalsaurem Kalk, so erfolgt nun und zwar ohne Aufbrausen (welches letztere auf kohlensauren Kalk deuten würde) Lösung und aus der Lösung fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der näher geprüft werden kann. (Beim Glühen geht er in kohlensauren Kalk über und braust dann mit Salzsäure übergossen.)

Von der Gegenwart des Cystins, welches sich schon bei dem Glühen durch die bläuliche Flamme und den scharf sauren Geruch der dabei entstehenden Dämpfe zu erkennen giebt, überzeugt man sich vollends, indem man prüft, ob eine mit kaustischem Ammoniak digerirte Probe an dieses einen Bestandtheil abgiebt, der aus der ammoniakalischen Lösung beim Verdampfen in sechsseitigen Tafeln krystallisirt und dessen kalische Lösang beim Kochen mit einer alkalischen Lösung von Bleioxyd Schwefelblei abscheidet.

Xanthin endlich ist durch das Verhalten seiner salpetersauren Lösung beim Abdampfen und die sonstigen Xanthinreactionen ebenfalls ohne Schwierigkeit zu erkennen.

Hat man durch die qualitative Untersuchung die Bestandtheile eines Harnsteins kennen gelernt, so schreitet man zur quantitativen Analyse, wenn eine solche verlangt wird, oder ein bestimmtes Interesse darbietet.

Die dabei zu befolgende Methode ist in den allgemeinsten Grundzügen folgende:

Eine Parthie des Steines wird gepulvert, getrocknet (bei 120° C.) und gewogen. Man extrahirt vollständig mit Aether, welcher Fett und harzartige Materien auszieht, bringt die ätherischen Auszüge zur Trockne und wägt den Rückstand; er wird als Fett etc. in Rechnung gebracht.

Hierauf erschöpft man das Pulver mit Alkohol und bringt den alkoholischen Auszug zur Trockne. Der Rückstand wird gewogen und als Alkoholextract, je nach dem Resultate der qualitativen Untersuchung auch näher bezeichnet, in Rechnung gebracht.

Hat sich der Stein als einen hauptsächlich aus Harnsäure bestehenden ausgewiesen, so kocht man nun das rückständige Pulver zu wiederholten Malen mit Wasser aus; es werden dadurch die harnsauren Salze entfernt. Man verdunstet die Lösung bis nahe zur Trockne, wodurch sich alle harnsauren Salze absetzen. Man zersetzt sie mit Salzsäure, sammelt die ausgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt. Im Filtrat finden sich die Basen an Salzsäure gebunden; man dampft ab und trennt die durch die qualitative Untersuchung nachgewiesenen Basen nach den Regeln der analytischen Chemie.

Das in Wasser Unlösliche wird nun mit verdünntem kaustischen Kali behandelt und filtrirt. Im kalischen Filtrat wird die Harnsäure durch Essigsäure im grossen Ueberschuss gefällt; der Niederschlag giebt nach dem Auswaschen und Trocknen die freie Harnsäure. Die Auflösung wird im Wasserbade bis zum Verschwinden alles Essigsäuregeruches abgedampft und darauf in Wasser gelöst, wobei Albumin, Harnschleim u. dergl. ungelöst zurückbleiben.

Das in Kali Unlösliche wird auf phosphorsauren Kalk, Magnesia, oxalsauren Kalk und Kieselerde untersucht.

Hat es sich durch die qualitative Untersuchung erwiesen, dass der Stein überwiegend aus phosphorsauren Erden besteht, so behandelt man ihn wie zuvor mit Aether, Alkohol und kochendem Wasser, und löst den Rückstand in Salzsäure. In der salzsauren Lösung bestimmt man dann Kalk, Magnesia und Phosphorsäure genau so, wie bei den Knochen §§. 253, 254 und 255 angegeben. Hat die qualitative Untersuchung kohlensauren Kalk angezeigt, so bestimmt man die Kohlensäure nach §. 252.

Besteht der Stein vorzugsweise aus oxalsaurem Kalk, so behandelt man ihn, nach vorgängiger Extraction mit Aether, Alkohol und Wasser, wobei die Rückstände dieser Auszüge, wenn sie überhaupt wägbar sind, natürlich gewogen werden, — mit kaustischem Kali, welches Harnsäure und thierische Stoffe auflöst. In der kalischen Lösung bestimmt man die Harnsäure durch Ausfällen mit Salzsäure etc. Der Rückstand von der Behandlung mit Kali wird mit Essigsäure erschöpft, welche die phosphorsauren Erden aufnimmt, und die essigsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt. In dem Niederschlage bestimmt man dann die phosphorsauren Erden durch Glühen collectiv und untersucht den Glührückstand näher. Der

Rückstand endlich von der Behandlung mit Essigsäure, den oxalsauren Kalk mehr oder weniger rein enthaltend, löst man in Salzsäure, fällt aus der Lösung den oxalsauren Kalk durch Ammoniak, sammelt ihn auf einem Filter, trocknet, glüht schwach, dampft über dem Glührückstand etwas kohlensaures Ammoniak ab, glüht abermals ganz schwach und wägt. Aus dem Gewichte des so erhaltenen kohlensauren Kalkes berechnet man den oxalsauren Kalk. 1 Thl. kohlensaurer Kalk entspricht 1,46 Thln. oxalsauren Kalks.

Dann theilt man das Steinpulver in zwei Parthieen; der eine Theil wird geglüht, der Glührückstand in Salzsäure aufgelöst, die Kohlensäure durch Kochen weggeschafft und Ammoniak zugesetzt, um zu entdecken, ob ein phosphorsaures Erdsalz niedergeschlagen wird, welches man alsdann untersucht. Der andere Theil des Steinpulvers wird mit ganz wenig verdünnter Schwefelsäure digerirt und die Auflösung abgedampft. Hinterlässt sie einen sauren Syrup, so ist Phosphorsäure vorhanden.

Steine aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia behandelt man, nachdem sie mit Wasser, Alkohol, Aether, und wenn Xanthin oder Harnsäure zugegen, mit Kali erschöpft sind, mit Essigsäure, welche die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit Leichtigkeit aufnimmt. Aus der filtrirten essigsauren Lösung wird sie durch Uebersättigen mit Ammoniak wieder niedergeschlagen, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. War sie rein, so hinterlässt sie pyrophosphorsaure Magnesia, aus deren Gewichte die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia leicht berechnet werden kann. Hielt sie aber phosphorsauren Kalk beigemengt, so muss im Glührückstande der Kalk besonders bestimmt werden, wobei man wie bei der Bestimmung des Kalks und der Magnesia in den Knochen verfährt.

Steine aus Cystin löst man nach der Behandlung mit Aether, Alkohol und Wasser in kaustischem Ammoniak auf. Bleibt etwas ungelöst, so untersucht man es. Die Auflösung wird verdunstet und liefert bis zum letzten Tropfen krystallisirtes Cystin.

§. 275.

II. Gallensteine.

Man begreift unter diesem Namen alle Concretionen, die sich aus der Galle niederschlagen. Sie kommen vor in allen Theilen des Gallenapparates, am häufigsten in der Gallenblase, zuweilen auch im Darmcanal.

Ihre chemischen Bestandtheile sind:

Cholesterin — Gallenpigment — Gallensäuren — Schleim und Epithelium der Gallenblase und der Gallengänge, — Erdsalze, namentlich kohlensaurer Kalk, — Fette (Palmitin).

Am häufigsten ist ihr vorwiegender Bestandtheil Cholesterin, welches

in wechselnden Verhältnissen gemengt ist mit den Farbstoffen der Galle. Zuweilen jedoch bestehen sie aus einem der beiden genannten Stoffe ganz allein. Ausserdem enthalten sie nicht selten coagulirten Gallenschleim, und sind mit Galle durchtränkt, die nach der Herausnahme der Concremente darin eintrocknet. Je nach den Bestandtheilen ist die Farbe der Gallensteine verschieden. Sie sind weiss und krystallinisch, gelb, braun, dunkelgrün. Meistens sind sie spröde und leicht zu einem sich fettig anfühlenden Pulver zu verreiben. Ihre Form ist gewöhnlich rundlich; kommen aber, wie es oft der Fall ist, mehrere oder viele zusammen in einer Gallenblase vor, so sind sie durch das Aneinanderliegen mit Facetten versehen. Ihre Grösse schwankt zwischen der eines Taubeneies bis zu ganz kleinen Körnern.

§. 276.

Analyse der Gallensteine.

Die qualitative Analyse lässt sich bei den Gallensteinen ganz gut mit der quantitativen vereinigen.

Man zerreibt die zu untersuchenden Gallensteine zu Pulver und zieht aus einer bei 100° C. getrockneten und gewogenen Menge desselben die darin eingetrocknete Galle mit Wasser aus. Der wässerige Auszug wird im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand im Luftbade bei 110° C. getrocknet, gewogen und als lösliche Gallenbestandtheile in Rechnung gebracht. Der Rückstand wird hierauf mit einem Gemische von Aether und Alkohol ausgezogen, der alkoholisch-ätherische Auszug in einem Becherglase zur Trockne verdunstet und nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen. Der Verdampfungsrückstand entspricht dem **Cholesterin** und den **Fetten**. Behandelt man denselben mit wenig siedendem Alkohol und filtrirt kochend heiss, so scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil des Cholesterins aus. Man sammelt dasselbe auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, wobei noch etwas mehr Cholesterin anschiesst, welches mit dem ersten vereinigt wird. Man trocknet dann das gesammte Cholesterin bei 100° C. und wägt es. Die Filtrate lassen nach dem Verdunsten **Fette** und **Fettsäuren** zurück, möglicher Weise aber auch harzartige Zersetzungsproducte der Galle, wie Choloidinsäure, Cholsäure und Dyslysin. Den Rückstand endlich von der Behandlung mit Aether-Alkohol extrahirt man mit verdünnter Salzsäure (wobei Aufbrausen Kohlensäure andeutet), sammelt das in Salzsäure Unlösliche auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter, trocknet bei 110° C. und wägt. Es ist gleich den **Gallenpigmenten**, die nach §§. 120 u. ff. näher untersucht werden können. Der in Salzsäure lösliche Antheil wird als „**anorganische Salze**“ in Rechnung gebracht.

Gewisse Gallensteine geben sich bei der qualitativen Prüfung fast nur aus Gallenpigmenten bestehend zu erkennen. Sie sind dunkelbraun, fast schwarz, zuweilen von höckeriger Oberfläche und erdigem Bruche.

§. 277.

III.

Die in den übrigen Flüssigkeiten und Organen vorkommenden Concremente: Prostata-, Speichel-, Nasen-, Bronchial-, Darmsteine etc., bestehen gewöhnlich aus einer nicht näher bestimmbaren thierischen Materie, verhärtetem Schleim, Epithelien, eiweissartigen Körpern etc. und aus phosphorsauren und kohlensauren Erden; zuweilen enthalten sie auch Fett.

Wegen ihrer verhältnissmässig einfachen Zusammensetzung ist daher auch ihre Untersuchung ziemlich einfach.

Man behandelt sie mit Aether, Alkohol und Wasser und glüht den Rückstand; der durch das Glühen verursachte Gewichtsverlust wird als unbestimmbare, thierische Materie in Rechnung gebracht, kann aber durch Extraction einer anderen Probe mit Kali noch näher untersucht werden. Den Glührückstand, welcher die Phosphate enthält, zerlegt man weiter nach den Regeln der analytischen Chemie, und wie weiter oben bei der Analyse der aus phosphorsauren Erden bestehenden Harnsteine angegeben ist.

VII.

Analyse der Asche von Thiersubstanzen.

§. 278.

Wenn man die Bestandtheile der Asche thierischer Substanzen ermitteln will, so hat man sich daran zu erinnern, dass die Anzahl dieser Bestandtheile eine ziemlich beschränkte ist. Man hat bei derartigen Analysen daher zunächst nur auf diejenigen anorganischen Stoffe Rücksicht zu nehmen, die in diesem Werkchen von §. 18 bis §. 39 aufgeführt und beschrieben sind. Man hat Rücksicht zu nehmen auf Eisenoxyd, Kalk, Bittererde, Kali, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Kieselerde.

Spurenweise kommen in der Asche von Thiersubstanzen vor: Kupfer, Blei und Mangan.

§. 279.

Qualitative Analyse der Aschen.

Man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

I. Eine Parthie der fein zerriebenen und gut gemischten Asche bringt man in ein kleines Becherglas oder ein Glaskölbchen, übergiesst mit Wasser und erhitzt zum Kochen. Man filtrirt den in Wasser unlöslichen Antheil ab und verdunstet ein paar Tropfen des Filtrats über der Lampe auf Platinblech. Bleibt kein Rückstand, so sind in Wasser lösliche Aschenbestandtheile nicht vorhanden und demnach kohlensaure, phosphorsaure und schwefelsaure Alkalien sowie Chloralkalien ausgeschlossen. Man geht dann zu II. über.

Bleibt dagegen ein Rückstand, so sind in Wasser lösliche Aschenbestandtheile vorhanden. Man prüft die wässerige Lösung mit Reagenspapieren. Ist die Reaction der wässerigen Lösung alkalisch, so deutet dies auf die Gegenwart kohlensaurer oder basisch-phosphorsaurer Alkalien (oder beider). Ist sie neutral, so sind erhebliche Mengen kohlensaurer oder phosphorsaurer Alkalien nicht vorhanden.

1. Eine Probe der wässerigen Lösung concentrirt man bis auf ein kleines Volumen und setzt Salzsäure zu.

Es erfolgt Aufbrausen und es entwickelt sich ein farbloses, geruchloses Gas, welches in Kalkwasser geleitet dasselbe trübt: Kohlensäure.

Es entwickelt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff, und ein mit Bleilösung getränkter Streifen von Filtrirpapier über die Mündung der Röhre gehalten schwärzt sich: Schwefel, gebunden an ein Alkalimetall, entstanden aus schwefelsauren Alkalien durch die reducirende Wirkung der Kohle beim Verkohlen der Substanz.

Es folgt kein Aufbrausen: Kohlensäure ist nicht vorhanden.

2. Zu einer zweiten Probe der wässerigen Lösung, die man mit Salzsäure schwach ansäuert, fügt man Chlorbaryum: es entsteht ein weisser, feinpulveriger, sich bald zu Boden setzender, in Wasser, Salz- und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag: Schwefelsaure Alkalien sind zugegen.

Bei Anstellung dieser Reaction ist dahin zu sehen, dass die Lösung nicht zu viel Salzsäure enthält, da Chlorbaryum in Salzsäure schwer löslich ist und sich daher aus stark salzsauren Flüssigkeiten selbst als Niederschlag ausscheidet. Findet aber eine solche Ausscheidung statt und man setzt Wasser zu und schüttelt um, so verschwindet der Niederschlag sofort wieder, wodurch er vom schwefelsauren Baryt leicht unterschieden wird. Entsteht durch Zusatz von Chlorbaryum weder Niederschlag noch Trübung, auch nicht nach mehreren Stunden, so sind schwefelsaure Alkalien nicht zugegen.

3. Zu einer dritten Probe der wässerigen Lösung setzt man einige Tropfen Salpetersäure bis zur bleibend sauren Reaction und hierauf eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd; entsteht ein weisser, flockigkäsiger, am Lichte sich bald violett färbender, in Salpetersäure unlöslicher, in überschüssigem Ammoniak löslicher Niederschlag von Chlorsilber: Chlormetalle sind zugegen.

Entsteht auch nach längerer Zeit weder Trübung noch Niederschlag: keine Chlormetalle.

4. Zu einer Probe der wässerigen Lösung setzt man ein klares Gemisch von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und kaustischem Ammoniak. Entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure, so sind phosphorsaure Alkalien zugegen. In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, und Umschütteln befördert seine Bildung. Bleibt daher die Flüssigkeit im ersten Augenblicke klar, so schüt-

telt man tüchtig und lässt einige Stunden stehen. Oder man prüft die Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak nach §. 21. S. 68.

5. Den Rest der wässerigen Lösung, oder eine neue grössere Probe derselben verdunstet man in einer Platin- oder Porzellanschale bis nahe zur Trockne, und bringt die Spitze eines in die concentrirte Lösung getauchten Platindrahtes in die nichtleuchtende Spiritus- oder Gasflamme. Intensiv gelbe Flammenfärbung deutet Natron an.

Man betrachtet hierauf dieselbe Flamme durch ein blaues Kobaltglas; verschwindet sie dabei vollkommen, so ist nur Natron zugegen; erscheint sie dagegen nun röthlich-violett, so ist auch Kali vorhanden.

Von der Gegenwart des Kali überzeugt man sich vollends, indem man die concentrirte wässerige Lösung mit Platinchlorid bis zur stark gelben Färbung versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Weingeist extrahirt. Ist Kali zugegen, so bleibt nun schweres gelbes Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück, während sich das überschüssig zugesetzte Platinchlorid in Weingeist auflöst.

Auf in Thieraschen zuweilen nachgewiesene Spuren von Lithium prüft man mittelst des Spectralapparates, vergl. Spectraltafel I., wo das Lithiumspectrum abgebildet ist.

II. Den in Wasser unlöslichen Theil der Asche behandelt man in der Wärme mit Salzsäure. In der Regel wird er sich darin mit Zurücklassung von etwas Sand und Kohle auflösen. Sollte er, von ungelöstem Eisenoxyd herrührend, eine mehr oder weniger rothbraune Färbung zeigen, so kocht man ihn mit etwas starker Salzsäure, zweckmässig unter Hinzufügen von ein paar Tröpfchen Salpetersäure, bis zur völligen Lösung des Eisenoxyds.

Findet bei der Behandlung des in Wasser unlöslichen Theils der Asche mit Salzsäure Aufbrausen und Entwickelung eines geruchlosen, Kalkwasser trübenden Gases statt, so ist dadurch die Gegenwart kohlensaurer Erden nachgewiesen.

1. Die filtrirte salzsaure Lösung versetzt man mit Salmiak und kohlensäurefreiem kaustischem Ammoniak bis zur bleibend und stark alkalischen Reaction und erwärmt zum beginnenden Kochen:

a. Die Flüssigkeit bleibt klar: Eisenoxyd, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Bittererde sind nicht vorhanden. Man geht zu 2. über.

b. Es entsteht ein flockiger Niederschlag. Man berücksichtigt die Farbe desselben. Ist seine Farbe rothbraun bis bräunlich gelb, so ist Eisenoxyd und jedenfalls mehr Eisenoxyd vorhanden, als dem etwa an Phosphorsäure gebundenen entspricht. Ist seine Farbe dagegen gelblichweiss oder rein weiss, so ist ausser dem an Phosphorsäure gebundenen kein Eisenoxyd vorhanden. Man filtrirt unter allen Umständen den Niederschlag ab und stellt das Filtrat bei Seite. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig Salzsäure und prüft die Lösung in getrennten Partien wie folgt:

α) Einer Probe der Lösung setzt man *Ferrocyankalium* zu; dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau: Eisenoxyd.

β) Eine zweite Probe der Lösung versetzt man mit einer möglichst concentrirten Lösung von *essigsaurem Natron* und schüttelt gut um; zeigt sich nun ein gelblich weisser, flockiger Niederschlag: phosphorsaures Eisenoxyd. Bleibt die Flüssigkeit klar, so ist phosphorsaures Eisenoxyd in bemerklicher Menge nicht zugegen.

γ) Man setzt zu der klar gebliebenen Flüssigkeit, oder zu der vom phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten, *oxalsaures Kali*: weisser, krystallinischer, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk: Kalk, an Phosphorsäure (oder an Fluor) gebunden.

δ) Zu einer dritten Probe der Lösung setzt man überschüssiges, *essigsaures Natron*, dann *Eisenchlorid* bis zur röthlichen Färbung und erhitzt zum Sieden, wobei sämmtliche Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden, so wie sämmtliches überschüssige Eisenoxyd herausfällt. Man filtrirt, kocht das Filtrat mit *kohlensaurem Ammoniak*, welches den Kalk fällt, filtrirt abermals und setzt zum Filtrat *phosphorsaures Natron*: sogleich oder nach einiger Zeit weisser, krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia: Magnesia, an Phosphorsäure gebunden.

Hat sich unter β) auf Zusatz von essigsaurem Natron ein gelblichweisser Niederschlag gebildet, so ist die Phosphorsäure nachgewiesen. Blieb die Flüssigkeit jedoch klar, so setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit wie unter β) essigsaures Natron, dann einen Tropfen Eisenchlorid (ohne Erwärmen). Entsteht nun ein gelblich-weisser Niederschlag, so ist Phosphorsäure zugegen. Oder man prüft auf Phosphorsäure nach §. 24. S. 70 mit *molybdänsaurem Ammoniak.*

2) In der salzsauren Lösung der Asche, in welcher Salmiak und kaustisches Ammoniak keinen Niederschlag bewirkt, oder die von diesem Niederschlage abfiltrirt ist (b), können noch Kalk und Magnesia vorhanden sein, die nicht an Phosphorsäure, sondern an Kohlensäure gebunden waren und die nun als Chloride sich in der Lösung befinden. Brauste der in Wasser unlösliche Theil der Asche bei der Behandlung mit Salzsäure, so hat man solchen Kalk oder solche Bittererde als vorhanden vorauszusetzen.

a. Man setzt zu der Flüssigkeit (die freies Ammoniak und Salmiak enthält) *oxalsaures Kali*: weisser, krystallinischer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk: Kalk, nicht an Phosphorsäure oder Fluor gebunden.

b. Zu dem Filtrate von dem Niederschlage des oxalsauren Kalks, oder zu der Flüssigkeit, in welcher oxalsaures Kali keinen Niederschlag erzeugt, setzt man *phosphorsaures Natron*: sogleich oder nach einiger Zeit weisser, krystallinischer, in Essigsäure löslicher Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia: Magnesia (nicht an Phosphorsäure gebunden).

Auf einen etwaigen Fluorgehalt der Aschen prüft man die ursprüngliche Substanz nach §. 27.

Die in den Aschen zuweilen vorkommenden Spuren von Kupfer, Blei und Mangan weist man darin nach den in §§. 41, 42 und 43 genau beschriebenen Methoden nach.

§. 280.

Quantitative Analyse der Aschen.

Eine vollständige quantitative Analyse der Aschen wird nach den in den Handbüchern der analytischen Chemie genau beschriebenen Methoden ausgeführt. Die Fähigkeit dazu erwirbt man sich nur durch längere systematische Uebung in den quantitativ-analytischen Operationen in einem chemischen Laboratorium bei guter Anleitung. Es wird daher nur derjenige eine solche Analyse fehlerfrei auszuführen im Stande sein, der im Gebiete der *anorganischen quantitativen Analyse* vollkommen zu Hause ist; derjenige, bei dem dies nicht zutrifft, thut daher besser, die Sache sein zu lassen.

Da wir nun überdies, sofern quantitative Bestimmungen von anorganischen Bestandtheilen thierischer Stoffe von bestimmtem physiologischem oder pathologischem Interesse sind, dieselben im Verlaufe dieses Werkchens mehr oder weniger eingehend berücksichtigt haben, so verweisen wir diejenigen, welche sich für die Methoden der quantitativen Gesammtanalyse der Aschen interessiren, auf eine Quelle, in der sie die erschöpfendste Belehrung darüber finden können, nämlich auf das mehrfach citirte Werk: Fresenius, *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.* 5. Aufl. S. 845 u. ff. Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn.

Anhang.

Bereitung der in diesem Werkchen aufgeführten Titerflüssigkeiten.

Zu §. 149. c.

1) Bereitung der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zur Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig.

Die Quecksilberlösung soll nach §. 149. c. so titrirt sein, dass 1 Cubikcentimeter derselben 10 Milligramm Harnstoff anzeigt.

Dazu bedarf man:

a) Eine Normalharnstofflösung zur Feststellung des Titers der Quecksilberlösung.

b) Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche annähernd den erforderlichen Gehalt an Quecksilberoxyd hat.

a. Bereitung der Normalharnstofflösung.

Man löst 4 Gramm reinen, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Harnstoff in wenig destillirtem Wasser auf, und verdünnt die Lösung genau bis zum Gesammtvolumen von 200 Cubikcentimeter. 10 CC. dieser Lösung enthalten demnach 200 Milligramm Harnstoff.

b. Bereitung der Quecksilberlösung.

Die Quecksilberlösung soll so titrirt sein, dass 1 CC. derselben 10 Milligramm Harnstoff anzeigt. Um daher die 200 Milligramm Harnstoff in den 10 CC. der Normalharnstofflösung auszufällen, müssen 20 CC. der Quecksilberlösung verbraucht werden. Die Quecksilberlösung muss demnach so viel Quecksilberoxyd enthalten, um mit den 200 Milligr. Harnstoff die Verbindung mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd zu bilden (vergl. §. 149. c.), dann aber noch einen kleinen Ueberschuss von Quecksilberoxyd, welcher dazu dient, nach der völligen Ausfällung des Harnstoffs die gelbe Fär-

bung mit kohlensaurem Natron hervorzurufen, welche die Beendigung des Versuches anzeigt. Ein solcher Ueberschuss ist aber erfahrungsgemäss vorhanden, wenn die Quecksilberlösung im Liter 77,2 Gramm Quecksilberoxyd enthält.

Zur Bereitung dieser Quecksilberlösung verfährt man wie folgt:

Man wägt 96,855 Gramm chemisch reines trockenes Quecksilberchlorid (entsprechend 77,2 Gramm Quecksilberoxyd) auf einer feinziehenden Wage sorgfältig ab, löst in destillirtem Wasser und setzt der wässerigen Lösung so lange verdünnte Natronlauge zu, wie noch ein Niederschlag von Quecksilberoxyd entsteht. Man lässt den Niederschlag sich vollkommen absetzen, giesst die darüber stehende klare Flüssigkeit vorsichtig ab, wäscht den Niederschlag zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit destillirtem Wasser aus, durchstösst nun das Filter, spült den Niederschlag mittelst der Spritzflasche vollständig in ein Becherglas, löst ihn hierauf in der genügenden Menge reiner, von salpetriger Säure freier Salpetersäure auf, und verdünnt die Lösung mit Wasser annähernd (aber nicht ganz) zum Liter in einem Messcylinder. Das Volumen der Gesammtlösung wird genau abgelesen.

Von der nach a) erhaltenen Normalharnstofflösung misst man nun mittelst einer Pipette genau 10 CC. ab, lässt sie in ein kleines Becherglas ausfliessen, und setzt hierauf aus einer Mohr'schen Bürette von der annähernd verdünnten Quecksilberlösung tropfenweise so lange zu, bis ein Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natron eine deutlich gelbe Färbung giebt, verfährt überhaupt genau so, wie §. 149. c. bei der Titrirung des Harnstoffs im Harne angegeben ist. Man liest nach Beendigung des Versuches die verbrauchten Cubikcentimeter der Quecksilberlösung genau ab. Wäre die Quecksilberlösung schon genau titrirt, so würden genau 20 CC. derselben bis zur Endreaction verbraucht sein, allein, da sie nur annähernd bereitet und noch etwas concentrirter ist, so wird die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter jedenfalls weniger wie 20 CC. betragen; sie muss daher noch genau so weit verdünnt werden, dass 20 CC. derselben bis zur Endreaction verbraucht werden. Wie dieses geschieht, wird durch ein Beispiel sofort klar werden.

Gesetzt, man hätte bis zur Endreaction genau 19,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so muss man, um das richtige Verhältniss herzustellen, auf 19,25 CC. der Quecksilberlösung 0,75 CC. Wasser zusetzen, oder was dasselbe ist, auf 192,5 CC. derselben 7,5 CC. Wasser. Hätte daher das Gesammtvolumen der annähernd verdünnten Quecksilberlösung 962,5 CC. betragen, so wären 37,5 CC. Wasser zuzusetzen. Wären nur 18 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so wäre die Lösung auf je 180 CC. mit 20 CC. Wasser zu verdünnen etc.

Es ist gut, bei der ersten Verdünnung eine geringe Menge weniger Wasser zuzusetzen, als die Berechnung verlangt, denn hat man das richtige Verdünnungsmaass durch ungenaues Ablesen, ungenaue Messinstru-

mente u. dgl. überschritten, so ist es viel schwieriger, nachzuhelfen, wie im umgekehrten Falle.

Hat man die richtige Verdünnung bewerkstelligt, so macht man eine neue und letzte Probe. Wenn nach dem Zusatze von 20 CC. der Quecksilberlösung zu 10 CC. der Normalharnstofflösung die gelbe Farbe mit kohlensaurem Natron deutlich hervortritt, so ist die Lösung zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne geeignet.

Die Lösung bewahrt man in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Flaschen, und versieht sie mit einer den Titer angebenden Etiquette.

Zu §. 153 a.

2) Bereitung der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zur Bestimmung des Kochsalzes im Harne nach Liebig.

Dazu sind erforderlich:

a) Eine Kochsalzlösung, welche in 10 Cubikcentimeter genau 200 Milligramm Kochsalz, demnach im Liter 20 Gramm Kochsalz enthält.

b) Eine Harnstofflösung von bekanntem Gehalt.

c) Eine kalt gesättigte Glaubersalzlösung.

d) Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Sie soll so titrirt werden, dass 1 Cubikcentimeter derselben 10 Milligramm Kochsalz (= 6,068 Milligramm Chlor) anzeigt. Dieses wird der Fall sein, wenn sie im Liter 17,06 Gramm Quecksilber oder 18,42 Gramm Quecksilberoxyd enthält.

a. Bereitung der Kochsalzlösung.

Man löst 20 Gramm genau gewogenen, chemisch reinen, geschmolzenen Chlornatriums in Wasser und verdünnt die Auflösung genau bis zum Volumen von 1000 CC.

Oder:

Man übergiesst reines, durchsichtiges Steinsalz in Stücken mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge destillirten Wassers, lässt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden bei einer Temperatur zwischen + 12° bis + 24° C. stehen und filtrirt. 10 CC. dieses Filtrates enthalten genau und unveränderlich 3,184 Gramm Kochsalz. Man misst 20 CC. desselben mittelst einer Pipette genau ab, und verdünnt es bis zum Gesammtvolumen von 318,4 CC.

10 CC. dieser Lösung enthalten dann genau 200 Milligramm Kochsalz.

b. Bereitung der Harnstofflösung.

4 Gramm reinen, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Harnstoffs werden, genau abgewogen, in wenig Wasser gelöst, und die Lösung bis zum Volumen von 100 CC. verdünnt.

1 CC. dieser Lösung enthält mithin 40 Milligramm Harnstoff.

c. Bereitung der Glaubersalzlösung.

Man übergiesst krystallisirtes, nicht verwittertes schwefelsaures Natron mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge destillirten Wassers, lässt unter häufigem Umschütteln einige Stunden bei mittlerer Temperatur stehen und filtrirt. Das Filtrat stellt eine kalt gesättigte Lösung von Glaubersalz dar.

d. Bereitung der Quecksilberlösung.

Man wägt 23,12 Gramm chemisch reines, trockenes Quecksilberchlorid auf einer feinziehenden Wage vorsichtig ab, löst es in destillirtem Wasser und setzt der wässerigen Lösung so lange verdünnte Natronlauge zu, wie noch ein Niederschlag von Quecksilberoxyd entsteht. Man lässt den Niederschlag sich vollkommen absetzen, giesst die darüber stehende klare Flüssigkeit vorsichtig ab, wäscht hierauf den Niederschlag, zuerst durch Decantation, dann auf einem Filter mit destillirtem Wasser sorgfältig aus und spült ihn mit der Spritzflasche, nachdem man das Filter durchstossen hat, in ein Becherglas, löst ihn in der genügenden Menge reiner Salpetersäure und verdünnt mit Wasser auf etwa 770 bis 775 CC. Man verfährt mithin genau so, wie bei der Bereitung der Quecksilberlösung zur Harnstoffbestimmung.

Man bringt hierauf mittelst einer Pipette 10 CC. der Kochsalzlösung a) in ein Becherglas, und setzt dieser Lösung 3 CC. der Harnstofflösung b) und 5 CC. der Glaubersalzlösung c) zu.

Da der Harn in der Regel mehr Harnstoff enthält, als man zum Behufe der Titrirung der Quecksilberlösung der Kochsalzlösung zusetzt, so wird, indem dieser Harnstoff einen Theil der freien Salpetersäure des Quecksilbersalzes in Beschlag nimmt und salpetersauren Harnstoff bildet, das Lösungsvermögen der Flüssigkeit für den Niederschlag vermindert, und dieser erscheint daher früher. Diesem Fehler beugt man durch den erwähnten Zusatz von 5 CC. der Glaubersalzlösung vor, indem dadurch die freie Säure des Quecksilbersalzes mit dem schwefelsauren Natron zu saurem Salze sich verbindet.

Hierauf füllt man die zu titrirende Quecksilberlösung in die Mohr'sche Bürette und lässt sie, nachdem sie auf den Nullpunkt eingestellt ist, tropfenweise in die im Becherglase befindliche Probeflüssigkeit einfliessen, während man die Probeflüssigkeit in rotirende Bewegung versetzt. Sobald in derselben ein deutlicher, bleibender Niederschlag entsteht, ist die Probe fertig, und man liest nun die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Quecksilberlösung ab. Dieselbe enthält in weniger wie einem Liter 17,06 Gramm Quecksilber; während demnach, um 200 Milligramm Kochsalz in der Probeflüssigkeit anzuzeigen, 20 CC. der Quecksilberlösung erforderlich wären, wird man jetzt, da die Lösung concentrirter ist, weniger verbrauchen. Gesetzt nun, man hätte von der Lösung zur Entstehung

eines bleibenden Niederschlags 15,5 CC. verbraucht, so setzt man für je 155 CC. der Quecksilberlösung 45 CC. destillirtes Wasser zu und hat nun 200 CC. einer Lösung, von der 20 CC. genau 200 Milligramm Kochsalz, oder 1 CC. 10 Milligramm Kochsalz anzeigen.

Durch einen Controlversuch wird die Richtigkeit der Abmessungen geprüft, und sodann die Gesammtmenge der Flüssigkeit in dem dadurch gegebenen Verhältnisse mit Wasser verdünnt. Hätte ihr Volumen 775 CC. betragen, so wären 225 CC. Wasser zuzusetzen.

Die Lösung wird ebenso aufbewahrt, wie jene zur Harnstoffbestimmung.

Zu §. 153. c.

3) Bereitung der titrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zur Bestimmung des Chlors nach Mohr.

29,075 Gramm chemisch reines, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd werden genau abgewogen, in Wasser gelöst, und die Lösung genau zum Liter verdünnt.

1 CC. der so bereiteten Lösung entspricht 10 Milligramm Chlornatrium und 6,068 Milligramm Chlor.

Die Lösung ist in geschwärzten, mit Etiquette versehenen, mit Glasstöpseln verschlossenen Flaschen vor dem Lichte sorgfältig geschützt aufzubewahren.

Zu §. 154.

4) Bereitung der titrirten Lösungen zur Phosphorsäurebestimmung im Harne nach Neubauer.

Dazu sind erforderlich:

a) Eine Lösung von essigsaurem Natron mit freier Essigsäure.

b) Eine Lösung von phosphorsaurem Natron, von welcher 50 Cubikcentimeter genau 0,1 Gramm Phosphorsäure (PO_5) enthalten.

c) Eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd, welche so titrirt ist, dass 1 Cubikcentimeter derselben 5 Milligramm Phosphorsäure anzeigt. 20 CC. einer so titrirten Uranoxydlösung werden demnach die Phosphorsäure aus 50 CC. der Lösung von phosphorsaurem Natron genau ausfällen, aber auch mittelst der Endreaction anzeigen. Sie werden daher die zur Ausfällung der Phosphorsäure nöthige Menge von Uranoxyd (0,4023 Gramm), dann aber auch noch einen kleinen Ueberschuss von Uranoxyd enthalten müssen, um die Endreaction mit Ferrocyankaliumlösung hervorzurufen.

a. Bereitung der Lösung von essigsaurem Natron.

Man löst 100 Gramm krystallisirtes essigsaures Natron in 900 CC. Wasser auf und bringt die Lösung durch Acetum concentratum zum Gesammtvolumen von 1000 CC.

b. Bereitung der Lösung von phosphorsaurem Natron.

Reine unverwitterte Krystalle von phosphorsaurem Natron ($[NaO]_2$ $HO . PO_5 + 24$ aq.) werden aufs Feinste zerrieben, durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet, sodann 10,085 Gramm genau abgewogen, in Wasser gelöst, und die Lösung genau bis zum Liter (1000 CC.) verdünnt.

50 CC. dieser Lösung enthalten genau 0,1 Gramm Phosphorsäure.

c. Bereitung der Lösung von essigsaurem Uranoxyd.

20,8 Gramm reines gelbes Uranoxyd löst man in reiner, namentlich von brenzlichen Stoffen freier Essigsäure, löst in Wasser und verdünnt die Lösung bis auf etwa 700 bis 800 CC.

Statt des käuflichen Uranoxyds kann man auch gelbes kohlensaures Uranoxyd-Natron auflösen, ferner ist es gerade nicht nöthig, von diesem oder auch von ersterem eine genau gewogene Menge anzuwenden, da der Titer doch nur empirisch festgestellt wird. Zu dieser Titerstellung verfährt man wie folgt:

50 CC. der Lösung von phosphorsaurem Natron b) werden mittelst einer Pipette in ein Becherglas fliessen gelassen, hierauf 5 CC. der sauren Lösung des essigsauren Natrons ebenfalls mit einer Pipette hinzugefügt, gut umgerührt, und das Gemisch auf dem Wasserbade bis auf 90° bis 100° C. erwärmt. Jetzt lässt man aus einer Burette die Uranoxydlösung hinzufliessen und prüft zuerst von je $^1/_2$ CC. Verbrauch zum anderen, indem man 1 bis 2 Tropfen der Mischung auf eine weisse Porzellanplatte bringt, und sodann in die Mitte des Tropfens mit Hülfe eines dünnen Glasstäbchens ein kleines Tröpfchen einer schwach gelb gefärbten Ferrocyankaliumlösung fallen lässt. Bleibt die Mischung unverändert, so fährt man mit dem Zufügen der Uranoxydlösung fort und prüft jedesmal mit Ferrocyankaliumlösung. Zeigt sich auf Zufügen der letzteren, da wo das Tröpfchen hinfällt, eine röthlichbraune, inselartige Färbung, die umgeben von der farblosen, oder schwach gelblichen Flüssigkeit sich mit grosser Schärfe wahrnehmen lässt, so erhitzt man wieder einige Minuten im Wasserbade und macht die Probe noch einmal. Tritt auch jetzt wieder die Reaction deutlich ein, so ist der Versuch beendigt. 20 CC. der Uranoxydlösung sollen die Phosphorsäure in 50 CC. der phosphorsauren Natronlösung (0,1 Gramm PO_5) anzeigen. Wir haben aber eine concentrirtere Uranoxydlösung angewendet, dieselbe muss daher bis zum richtigen Punkte mit Wasser verdünnt werden. Gesetzt, wir hätten von der Uranoxydlösung bis zum Erscheinen der Endreaction 18 CC. verbraucht, so müssen derselben auf je 180 CC. 20 CC. destillirtes Wasser zugesetzt werden. Betrüge das Gesammtvolumen der Uranlösung, die wir bereiteten, 800 CC., so müsste dasselbe durch Verdünnung mit Wasser auf 888,9 CC. gebracht werden. Es ist jedoch zweckmässig, die berechnete Wassermenge nicht

auf einmal zuzusetzen, sondern etwas weniger, jetzt noch einmal die Probe zu machen, und nun erst die Uranoxydlösung fertig zu machen. Haben wir z. B. das zweite Mal auf 50 CC. der Probeflüssigkeit 19,8 CC. Uranoxydlösung verbraucht, so setzen wir jetzt auf je 198 CC. derselben 2 CC. Wasser zu und machen eine neue und letzte Probe. Eine solche Uranlösung, von der 1 CC. 5 Milligramm Phosphorsäure fällt und die zugleich einen kleinen Ueberschuss von Uranoxyd für die Endreaction enthält, muss im Liter 20,3 Gramm reines Uranoxyd enthalten.

Zu §. 157.

5) Bereitung der titrirten Natronlauge zur Bestimmung des Säuregrades des Harns.

Dieselbe ist zweckmässig verdünnt, wenn sie in 1 CC. 0,0031 Gramm Natron enthält.

Verdünnt man die nach 7) bereitete Normalnatronlauge, die in 1 CC. 0,031 Gramm Natron enthält, genau auf das 10fache Volumen, so hat man Natronlauge von der gewünschten Stärke, entsprechend 0,0063 Gramm krystallisirter Oxalsäure.

Man verdünnt daher 100 CC. der Normalnatronlauge genau zum Liter = 1000 CC.

Zu §. 158.

6) Bereitung der Normalschwefelsäure.

Dieselbe soll in 1 Cubikcentimeter 0,049 Gramm Schwefelsäurehydrat enthalten.

Man mischt in einem grossen Kolben 1020 CC. destillirtes Wasser mit 60 Gramm concentrirter, reiner Schwefelsäure innig, lässt vollkommen erkalten, misst zwei Proben des Gemisches à je 20 CC. davon ab, und bestimmt in jeder Probe die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum nach Fresenius, *Quantitative Analyse,* 5. Aufl. §. 132 I, 1. Stimmen beide Versuche gut überein, so nimmt man aus den erhaltenen Zahlen das arithmetische Mittel, und verdünnt sodann die Schwefelsäure so, dass 1000 CC. genau 40 Gramm SO_3, oder 49 Gramm Schwefelsäurehydrat SO_3, HO enthalten.

Setzen wir den Fall, wir hätten gefunden, dass 20 CC. der verdünnten Säure 0,840 Gramm wasserfreie Schwefelsäure (SO_3) enthalten, so enthalten 1000 CC. 42 Gramm. Es ist daher der Säure noch etwas Wasser zuzusetzen, und zwar pro Liter 50 CC., nach dem Ansatze $40 : 1000 = 42 : x$, $x = 1050$ noch 50 CC. destillirtes Wasser zuzusetzen. Dieses bewerkstelligt man am zweckmässigsten in nachstehender Weise:

Man füllt einen Literkolben genau bis zur Marke mit der Säure, giesst sie vorsichtig in die etwas grössere, etwa 1200 CC. fassende zum Aufbewahren bestimmte Glasflasche, bringt nun 50 CC. destillirtes Wasser, welche mit der Pipette abgemessen sind, in den Literkolben, schwenkt gut um, giesst den Inhalt wieder in die Flasche, schüttelt, bringt nun nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit aus der Flasche in den Kolben

zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt innig und verschliesst endlich die Flasche mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel.

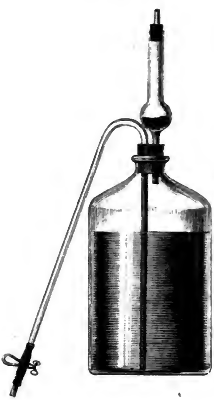
7) Darstellung der Normalnatronlauge.

Dieselbe soll in 1 Cubikcentimeter 0,031 Gramm Natron enthalten.

Frisch bereitete, in einem verschlossenen Gefässe völlig klar abgesetzte Natronlauge verdünnt man mit Wasser bis zu einem specifischen Gewichte von etwa 1,05, welches mit dem Aräometer bestimmt wird.

Man misst hierauf 30 CC. *Normalschwefelsäure* mittelst einer Pipette genau ab, bringt sie in ein Becherglas, färbt sie mit etwas Lackmustinctur schwach roth*) und lässt nun von der Natronlauge aus einer Gay-Lussac'schen Bürette so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit eben blau geworden ist und blaues wie rothes Lackmuspapier unverändert lässt. Man verdünnt alsdann die noch etwas zu concentrirte Natronlösung so, dass genau 30 CC. derselben erforderlich sind, um 30 CC. der Normalschwefelsäure zu sättigen. Hat man also zur Sättigung z. B. 27 CC. Natronlösung gebraucht, so werden je 27 CC. der Natronlauge noch mit 3 CC. Wasser verdünnt, demnach zu je 1 Liter der Lauge noch 111,1 CC. Wasser gesetzt. Diese Verdünnung kann man so bewerkstelligen, wie bei der Normalschwefelsäure. Man macht jetzt die Probe nochmals; sättigen nun 30 CC. der Natronlauge genau 30 CC. der Normalschwefelsäure, so ist die Normalnatronlauge richtig. Sie wird in Glasflaschen aufbewahrt, die durch einen Kautschukstopfen verschlossen werden, der doppelt durchbohrt ist. Durch die eine Bohrung ist eine Chlorcalciumröhre eingefügt, die mit einem fein geriebenen Gemenge von Aetzkalk und Glaubersalz zum Theil gefüllt ist, wobei das Herabfallen dieses Gemenges in die Flasche selbst durch einen vorgeschobenen Baumwollenpfropf verhindert wird; die andere Bohrung nimmt eine Heberröhre auf, mittelst der man die Lauge nach Bedarf ausfliessen lassen kann. Fig. 60 versinnlicht die Vorrichtung.

Fig. 60.



Die Flaschen, welche die *Natronlauge* 5) enthalten, können ebenso verschlossen werden, und es sind die Flüssigkeiten 5), 6) und 7) mit Eti-

*) Da die Lackmustinctur oft stark alkalisch ist, so muss man einen Ueberschuss des Alkalis durch etwas Säure abstumpfen, so dass sie mit Wasser verdünnt eine violette Flüssigkeit liefert, die schon durch eine Spur Säure roth, durch eine Spur Alkali blau wird.

quetten zu versehen, worauf das Datum der Titerstellung und der Titer aufgeschrieben ist.

Zu §. 161 b.

8) Bereitung der titrirten (Fehling'schen) Kupferlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers.

34,639 Gramm reiner, krystallisirter, nicht verwitterter Kupfervitriol wird, nachdem er durch Zerreiben und Pressen zwischen Fliesspapier lufttrocken gemacht ist, genau gewogen, und dann in etwa 200 CC. Wasser aufgelöst.

In einem anderen Gefässe löst man 173 Gramm völlig reines, krystallisirtes Seignettesalz (weinsaures Natron-Kali) in 480 CC. reiner Natronlauge von 1,14 specif. Gew. Sodann giesst man die erste Lösung nach und nach zu der zweiten und verdünnt die tiefblaue klare Flüssigkeit genau zum Liter (1000 CC.).

Die Lösung bewahre man in mit Glasstöpseln (die mit etwas Paraffin bestrichen sind) verschliessbaren Flaschen an einem kühlen, dunklen Orte, und müssen die Flaschen mit der Lösung ganz gefüllt sein, da letztere durch Lichteinwirkung ebensowohl als durch Anziehen von Kohlensäure so verändert wird, dass sie beim Erhitzen für sich schon Kupferoxydul ausscheidet. In einem solchen Falle kann man aber durch Zusatz von etwas mehr Natronlauge wieder helfen. Bevor man die Lösung gebraucht, erhitze man jedenfalls 10 CC. der Lösung mit 40 CC. Wasser einige Minuten lang zum Kochen. Nur wenn keine Spur von Kupferoxydul dabei sich ausscheidet, darf sie zur Zuckerbestimmung gebraucht werden.

Wegen der Veränderlichkeit der Lösung ist es auch nicht zweckmässig, zu grosse Mengen davon vorräthig zu halten.

Zu §. 194.

9) Bereitung der titrirten Chamäleonlösung zur Bestimmung des Eisens (Hämoglobins) des Blutes.

Die Chamäleonlösung soll so titrirt sein, das 10 CC. derselben 0,040 Gramm metallisches Eisen anzeigen.

Eine derartige Lösung wird in nachstehender Weise bereitet.

Chamäleonflüssigkeit, wie sie jetzt fast überall in den Apotheken und im Handel zu haben ist (durch Auflösen von krystallisirtem, übermangansaurem Kali gewonnen), oder aus käuflichem, krystallisirtem, übermangansaurem Kali durch Auflösen in Wasser dargestellt, wird mit Wasser so weit verdünnt, dass die Lösung eine schön purpurviolett gefärbte, aber bereits durchsichtige Flüssigkeit darstellt; man erhitzt sie hierauf bis zum Sieden, und leitet 10 bis 20 Minuten lang einen raschen Kohlensäurestrom durch dieselbe, wodurch beigemengtes mangansaures Kali vollständig in übermangansaures Kali und Mangansuperoxydhydrat, welches sich niederschlägt, übergeführt wird. Man lässt die Flüssigkeit hierauf 24 Stunden lang in einem hohem Standgefässe sich absetzen, giesst sie dann vom inzwischen entstandenen Niederschlage klar ab, und erhält so eine wegen

ihrer Beständigkeit zur Titerstellung ganz vortrefflich geeignete Chamäleonlösung.

Man wägt nun 0,1 Gramm dünnen, blanken und rostfreien Claviersaitendraht genau ab, bringt ihn in einen kleinen langhalsigen Kolben, fügt etwa 20 CC. Salzsäure und eben soviel Wasser hinzu, befestigt den Kolben in schiefer Lage mittelst eines Retortenhalters, leitet einen langsamen Strom kohlensauren Gases durch und erhitzt alsdann die Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden. Fig. 55, S. 352 versinnlicht den ganzen Apparat.

Hat sich alles Eisen gelöst, so lässt man langsam im Kohlensäurestrome erkalten, giesst den Inhalt des Kolbens in eine $^1/_2$ Literflasche, spült den Kolben noch ein paar Mal mit destillirtem, ausgekochtem Wasser nach, und bringt die Lösung mit ausgekochtem, destillirtem Wasser genau bis zum Volumen von 500 CC.

250 CC. dieser Eisenchlorürlösung bringt man in ein Becherglas, welches auf einem Bogen weissen Papiers steht und fügt nun die in einer Gay-Lussac'schen Bürette genau bis zum Nullpunkte aufgefüllte Chamäleonlösung tropfenweise hinzu. Jeder Tropfen der Chamäleonflüssigkeit bringt zuerst eine vorübergehende rothe Färbung in der Eisenchlorürlösung hervor. Man setzt so lange vorsichtig Chamäleonlösung unter Umrühren mit einem Glasstabe hinzu, bis die rothe Färbung nicht mehr augenblicklich wieder verschwindet *und die ganze Flüssigkeit hell rosa gefärbt erscheint*. Das Eintreten dieser Farbenerscheinung ist die Endreaction. Man liest sodann die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung genau ab. Das Ablesen muss mit grosser Genauigkeit geschehen, so dass mindestens die $^1/_{10}$ CC. noch mit Sicherheit abgelesen oder abgeschätzt werden. Die Chamäleonlösung soll so titrirt werden, dass 10 CC. derselben 0,040 Gramm metallisches Eisen anzeigen. In den 250 CC. der Eisenchlorürlösung, welche wir mit der Chamäleonlösung prüften, sind 0,050 Gramm metallisches Eisen enthalten. Wäre die Chamäleonlösung bereits richtig normirt, so würden bis zur Endreaction genau 12,50 CC. Chamäleonlösung verbraucht sein. Gesetzt den Fall, wir hätten nicht 12,5 CC., sondern nur 6,7 CC. verbraucht, so müssen je 67 CC. derselben 58 CC. Wasser zugesetzt werden, um die richtige Verdünnung zu erhalten.

Mit den noch übrigen 250 CC. der Eisenchlorürlösung macht man zur Controle eine zweite Probe. Stimmen die Resultate beider Proben gut überein, so kann zur endgültigen Verdünnung der Gesammtflüssigkeit geschritten werden.

Will man einen noch höheren Grad von Genauigkeit erzielen, so setze man das gewogene Eisen nicht mit seinem vollen Gewichte in Rechnung, sondern multiplicire es mit 0,997, weil das reinste käufliche Eisen 0,03 Proc. Verunreinigungen enthält.

Den erhaltenen Titer schreibt man nebst dem Datum, an welchem man ihn ermittelte, auf die zur Aufbewahrung der Lösung bestimmte, mit

einem Glasstöpsel versehene Flasche. Dieselbe ist an einem staubfreien, vor dem Lichte geschützten Orte aufzubewahren.

Um zur zeitweisen Controle des Titers der Chamäleonlösung, welche, so oft ein Niederschlag am Boden der Flasche wahrnehmbar ist, vorgenommen werden muss, immer denselben Eisendraht, welcher zur ersten Titerstellung diente, vorräthig zu haben, ist es zweckmässig, ein längeres Stück desselben von allem Roste sorgfältig gereinigt, in einem trockenen, gut verschlossenen Glase vorräthig zu halten.

Die Titerflüssigkeiten sind jetzt von den meisten chemischen Firmen: unter anderen von Cl. Marquart in Bonnerthal bei Bonn, H. Trommsdorff in Erfurt, Nöllner in Darmstadt, Apotheker H. Hannes in Wesel u. a. m. im Handel zu beziehen, müssen aber natürlich auf ihre Richtigkeit vorher geprüft werden.

Die zu den Titrirmethoden nöthigen Apparate bezieht man am besten von Fr. Nienhaus und Comp. bei Coblenz, Niemann in Alfeld (Prov. Hannover), Geissler in Berlin und Hugershoff in Leipzig.

Tabelle I.

In diesem Werke benutzte Verbindungsgewichte der Elemente.

Wasserstoff	H	= 1
Sauerstoff	O	= 8
Schwefel	S	= 16
Stickstoff	N	= 14
Chlor	Cl	= 35,5
Fluor	F	= 19
Phosphor	P	= 31
Kohlenstoff	C	= 6
Silicium	Si	= 14
Kalium	K	= 39,2
Natrium	Na	= 23
Baryum	Ba	= 68,5
Calcium	Ca	= 20
Magnesium	Mg	= 12
Uran	U	= 60
Eisen	Fe	= 28
Zink	Zn	= 32,5
Kupfer	Cu	= 31,7
Blei	Pb	= 103,5
Quecksilber	Hg	= 100
Silber	Ag	= 108
Platin	Pl	= 99
Gold	Au	= 197

Tabelle II.

Reduction von gefundenen Verbindungen auf gesuchte Bestandtheile durch einfache Multiplication oder Division.

Ammoniak.

Ammoniumplatinchlorid × 0,07614 = Ammoniak.
Platin × 0,17182 . . . . = Ammoniak.
Ammoniumplatinchlorid × 0,06269 = Stickstoff.
Platin × 0,1415 . . . . = Stickstoff.
Ammoniumplatinchlorid × 0,13434 = Harnstoff.
Platin × 0,30303 . . . . = Harnstoff.

Kali.

Kaliumplatinchlorid × 0,30507 oder $\frac{\text{Kaliumplatinchlorid}}{3,278}$ = Chlorkalium.

Kaliumplatinchlorid × 0,19272 oder $\frac{\text{Kaliumplatinchlorid}}{5,188}$ = Kali.

Chlorkalium × 0,52445 . . . . . = Kalium.

Kalk.

Kohlensaurer Kalk × 0,56 . . . . = Kalk.

Baryt.

Kohlensaurer Baryt × 0,30456 . = Harnstoff.
Schwefelsaurer Baryt × 0,34335 . = Schwefelsäure.
Schwefelsaurer Baryt × 0,13734 . = Schwefel.

Magnesia.

Pyrophosphors. Magnesia × 0,36036 = 2 Magnesia.
Pyrophosphors. Magnesia × 0,6396 = Phosphorsäure.

Eisen.

Eisenoxyd × 0,7 . . . . = 2 Eisen.
$\frac{\text{2 Eisen}}{0,7}$ . . . . = Eisenoxyd.

Zink.

Kreatinin-Chlorzink × 0,6244 . . = Kreatinin.

Chlor.

Chlorsilber × 0,24724 . . . . . . = Chlor.
Chlorsilber × 0,25421 . . . . . . = Salzsäure.

CORRECTIONSTABELLEN.

Tabelle III.

Correctionstabelle für ganz

Wärmegrad

(Lact

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
14	12,9	12,9	12,9	13	13	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	1
15	13,9	13,9	13,9	14	14	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14.5	14,6	14,7	1
16	14,9	14,9	14,9	15	15	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	1
17	15,9	15,9	15,9	16	16	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	1
18	16,9	16,9	16,9	17	17	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17.7	1
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	1
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19	19	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	1
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	2
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	2
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	2
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	2
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	2
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	2
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	2
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27	27,1	27,2	27,4	27,6	2
29	27	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	2
30	27,9	28	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29	29,2	29,4	29,6	2
31	28,8	28,9	29	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30	30,2	30,4	30,6	3
32	29,7	29,8	29,9	30	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	3
33	30,6	30,7	30,8	30,9	31	31,2	31,3	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	3
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	3
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34	34,2	34,4	3

(nicht abgerahmte) Milch.

der Milch.

densimeter.)

5	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,6	16,8
5	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,6	16,8	17	17,2	17,4	17,6	17,8
6	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
7	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20
8	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21
9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22
0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23
1	21,2	21,4	21,6	21,8	22	22,2	22,4	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
2	22,2	22,4	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
3	23,2	23,4	23,6	23,8	24	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26	26,3
4	24,2	24,4	24,6	24,8	25	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27	27,3
5	25,2	25,4	25,6	25,8	26	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28	28,3
6	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
7	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29	29,3	29,5	29,7	30	30,3	30,6
8	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
0	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,9
1	31,2	31,4	31,7	32	32,3	32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
2	32,2	32,4	32,7	33	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
3	33,2	33,4	33,7	34	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36	36,3	36,6	36,9	37,3
4	34,2	34,4	34,7	35	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38	38,4
5	35,2	35,4	35,7	36	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

Tabelle IV.

Correctionstabelle fü

Wärmegrad

Lact

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17
19	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18
20	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19
21	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20
22	21,1	21,1	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21
23	22	22	22	22	22,1	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22
24	22,9	22,9	22,9	22,9	23	23,1	23,2	23,2	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23
25	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24	24,1	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24
26	24,8	24,8	24,8	24,8	24,9	25	25,1	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25
27	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	26	26,1	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26
28	26,8	26,8	26,8	26,8	26,9	27	27,1	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27
29	27,8	27,8	27,8	27,8	27,9	28	28,1	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28
30	28,7	28,7	28,7	28,7	28,8	28,9	29	29	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29
31	29,7	29,7	29,7	29,7	29,8	29,9	30	30	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30
32	30,7	30,7	30,7	30,7	30,8	30,9	31	31	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31
33	31,7	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9	32	32	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9	32,9	33	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	34
36	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	35
37	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36
38	36,2	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	37
39	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38	38,2	38,3	38,4	38,6	38
40	38	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	39

b g e r a h m t e (b l a u e) M i l c h.

ler Milch.

ensimeter.)

5	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
8	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	18,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
0	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
1	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
2	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
3	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24.5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
4	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,5	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
5	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
6	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28.4	28,6	28,8
7	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
8	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31
9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32
0	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33
1	31,2	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
2	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35	35,2
3	33,2	33,4	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
4	34,2	34,4	34,6	34,8	35	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
5	35,2	35,4	35,6	35,8	36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38	38,3	38,5
6	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
7	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38.4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
8	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41	41,3	41,6	41,9
9	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43
40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

Alphabetisches Register.

D.

E.

G.

I.

J.

K.

L.

P.

Q.

R.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen.

Seite 10, Zeile 6 von oben lies: Drüsengewebe statt Zellgewebe.
Seite 157, Zeile 22 von oben lies: $C_{84}H_{84}NPO_{18}$ statt $C_{42}H_{84}NPO_{9}$.
Seite 157, Zeile 9 von unten lies: $C_{84}H_{83}NPO_{16}$, Cl, $PtCl_2$ statt $C_{42}H_{83}NPO_{8}$, Cl, $PtCl_2$.
Seite 159, Zeile 6 von oben lies: $C_6H_9PO_{12}$ statt $C_3H_9PO_6$.
Seite 160, Zeile 4 von oben lies: $C_{52}H_{44}O_2$ statt $C_{26}H_{44}O$.
Seite 232, Zeile 18 von unten lies: $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ statt $C_{32}H_{10}N_2O_{10}$.

Berichtigung.

Seite 345, Zeile 17 v. o. lies: „bräunlicher Niederschlag“ statt „bläulicher Niederschlag“.

72
36
432

$C_{36} H_{45} N S O_7$

12 × 36 = 432
45
14
32
16 × 7 = 112
635

635) 3200 (05
3175